



⑮ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 101 35 551 A 1**

⑤ Int. Cl.⁷:
C 07 D 231/14

⑰ Aktenzeichen: 101 35 551.3
⑱ Anmeldetag: 20. 7. 2001
④③ Offenlegungstag: 30. 1. 2003

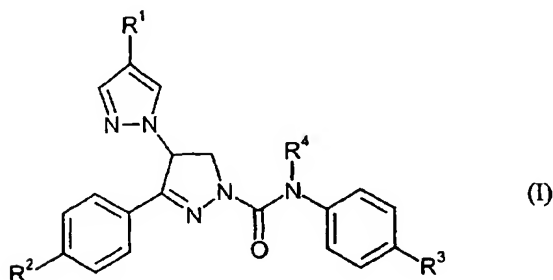
DE 101 35 551 A 1

⑦① Anmelder:
Bayer CropScience AG, 40789 Monheim, DE

⑦② Erfinder:
Maurer, Fritz, Dr., 40789 Monheim, DE; Fuchs,
Rainer, Dr., 42113 Wuppertal, DE; Erdelen,
Christoph, Dr., 42799 Leichlingen, DE; Reckmann,
Udo, Dr., 50823 Köln, DE; Turberg, Andreas, Dr.,
42781 Haan, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤④ Pyrazolin-Derivate
⑤⑦ Neue Pyrazolin-Derivate der Formel (I)



in welcher
R¹, R², R³ und R⁴ die in der Beschreibung angegebenen
Bedeutungen haben,
mehrere Verfahren zur Herstellung dieser Stoffe und de-
ren Verwendung zur Bekämpfung von Schädlingen sowie
neue Zwischenprodukte und Verfahren zu deren Herstel-
lung.

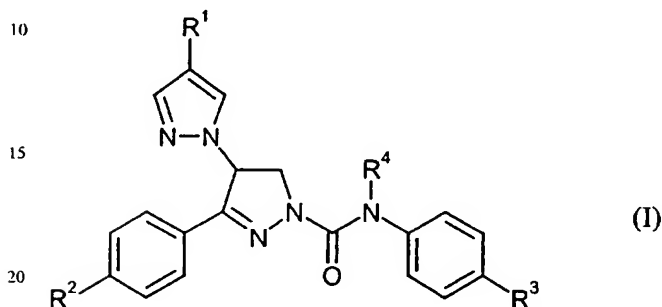
DE 101 35 551 A 1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft neue Pyrazolin-Derivate, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel.

5 [0002] Es ist bekannt, dass bestimmte substituierte Pyrazoline insektizide und akarizide Eigenschaften aufweisen (vgl. z. B. DE-A 44 16 112, EP-A 0 679 644 oder EP-A 0 438 690). Die Wirkung dieser Verbindungen ist jedoch, insbesondere bei niedrigen Wirkstoffkonzentrationen und Aufwandmengen nicht immer ganz befriedigend.

[0003] Es wurden neue Pyrazolin-Derivate der Formel (I) gefunden,



in welcher

R¹ für Cyano, Alkoxycarbonyl, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Alkylaminocarbonyl oder Dialkylaminocarbonyl steht,

25 R² für Halogen, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Halogenalkylthio, Alkylsulfonyl, Halogenalkylsulfonyl, Halogenalkylsulfinyl oder Cyano steht,

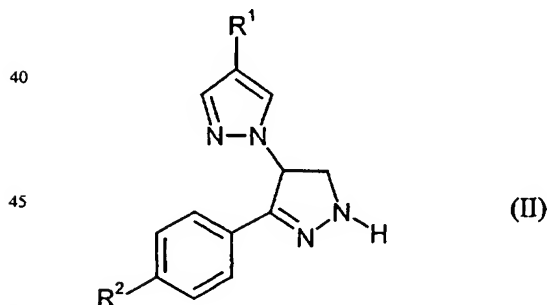
R³ für Halogen, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl, Halogenalkylsulfonyl oder Cyano steht und

R⁴ für Wasserstoff, Cyanomethyl oder Alkoxycarbonyl steht.

30 [0004] Die Verbindungen der Formel (I) können gegebenenfalls in Abhängigkeit der Art und Anzahl der Substituenten als geometrische und/oder optische Isomere, Regioisomere bzw. Konfigurationsisomere oder deren Isomerengemische in unterschiedlicher Zusammensetzung vorliegen. Sowohl die reinen Isomere als auch die Isomerengemische werden erfindungsgemäß beansprucht.

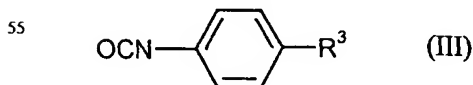
[0005] Weiterhin wurde gefunden, dass man die Pyrazolin-Derivate der Formel (I) erhält, indem man

35 a) Pyrazoline der Formel (II)



50 in welcher

R¹ und R² die oben angegebenen Bedeutungen haben, mit Isocyanaten der Formel (III)



in welcher

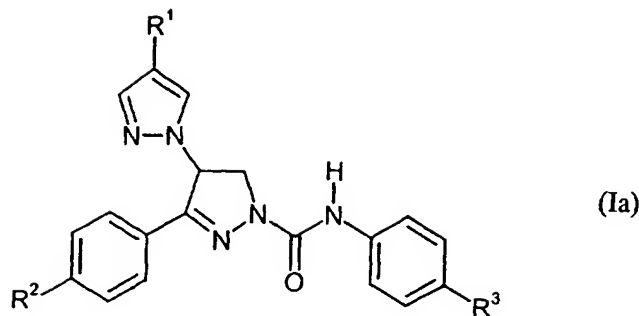
60 R³ die oben angegebenen Bedeutungen hat

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators umgesetzt;

und

65

b) gegebenenfalls die so erhaltenen erfindungsgemäßen Pyrazolin-Derivate der Formel (Ia)



in welcher
 R^1 , R^2 und R^3 die oben angegebenen Bedeutungen haben,
 mit Halogeniden der Formel (IV)

$\text{Hal}^1\text{-R}^4$ (IV)

in welcher
 R^4 die oben angegebenen Bedeutungen hat und
 Hal^1 für Halogen steht,
 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base umsetzt.

[0006] Schließlich wurde gefunden, dass die neuen Pyrazolin-Derivate der Formel (I) stark ausgeprägte biologische Eigenschaften besitzen und vor allem zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere von Insekten, Spinnentieren und Nematoden, die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen, geeignet sind.

[0007] Die erfindungsgemäßen Pyrazolin-Derivate sind durch die Formel (I) allgemein definiert.

[0008] Bevorzugte Substituenten bzw. Bereiche der in den oben und nachstehend erwähnten Formeln aufgeführten Reste werden im folgenden erläutert:

R^1 steht bevorzugt für Cyano, $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkoxy-carbonyl}$, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkylamino-carbonyl}$ oder Di- $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkylamino-carbonyl}$.

R^2 steht bevorzugt für Fluor, Chlor, Brom, Iod; $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Halogenalkyl}$, $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Halogenalkoxy}$, $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkylthio}$, $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Halogenalkylthio}$, $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkylsulfonyl}$, $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Halogenalkylsulfonyl}$ oder Cyano.

R^3 steht bevorzugt für Fluor, Chlor, Brom, Iod; $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Halogenalkyl}$, $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Halogenalkoxy}$, $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Halogenalkylthio}$, $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Halogenalkylsulfinyl}$, $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Halogenalkylsulfonyl}$ oder Cyano.

R^4 steht bevorzugt für Wasserstoff, Cyanomethyl oder $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkoxy-carbonyl}$.

R^1 steht besonders bevorzugt für Cyano, $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkoxy-carbonyl}$, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, $\text{C}_1\text{-C}_2\text{-Alkylamino-carbonyl}$ oder Di- $\text{C}_1\text{-C}_2\text{-Alkylaminocarbonyl}$.

R^2 steht besonders bevorzugt für Chlor, Brom, Iod, Cyano; $\text{C}_1\text{-C}_2\text{-Alkylthio}$, $\text{C}_1\text{-C}_2\text{-Alkylsulfonyl}$ sowie für $\text{C}_1\text{-C}_2\text{-Halogenalkyl}$, $\text{C}_1\text{-C}_2\text{-Halogenalkoxy}$, $\text{C}_1\text{-C}_2\text{-Halogenalkylthio}$ oder $\text{C}_1\text{-C}_2\text{-Halogenalkyl-sulfonyl}$ mit jeweils 1 bis 3 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen aus der Reihe Fluor, Chlor und Brom.

R^3 steht besonders bevorzugt für Chlor, Brom, Iod, Cyano; sowie für $\text{C}_1\text{-C}_2\text{-Halogenalkyl}$, $\text{C}_1\text{-C}_2\text{-Halogenalkoxy}$, $\text{C}_1\text{-C}_2\text{-Halogenalkylthio}$, $\text{C}_1\text{-C}_2\text{-Halogenalkylsulfinyl}$ oder $\text{C}_1\text{-C}_2\text{-Halogenalkylsulfonyl}$ mit jeweils 1 bis 3 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen aus der Reihe Fluor, Chlor und Brom.

R^4 steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Cyanomethyl oder $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkoxy-carbonyl}$.

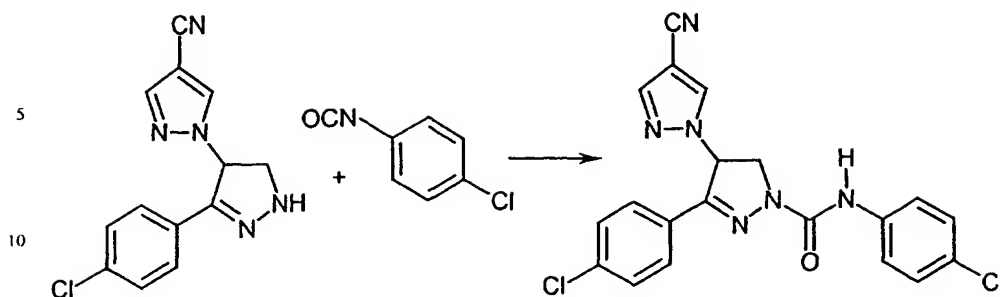
[0009] Die oben aufgeführten oder in Vorzugsbereichen aufgeführten Restdefinitionen bzw. Erläuterungen gelten für die Endprodukte und für die Ausgangs- und Zwischenprodukte entsprechend. Diese Restdefinitionen können untereinander, also auch zwischen den jeweiligen Vorzugsbereichen, beliebig kombiniert werden.

[0010] Erfindungsgemäß bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

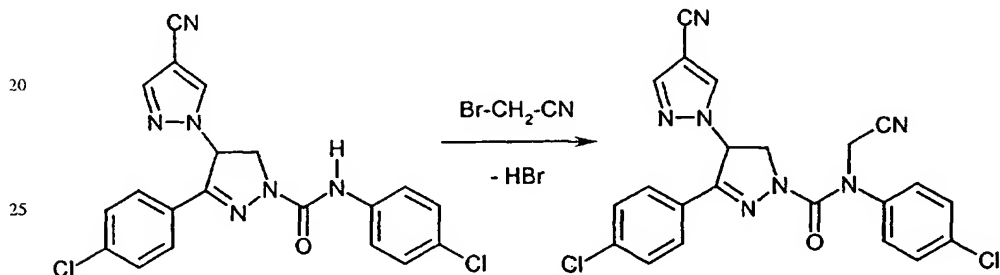
[0011] Erfindungsgemäß besonders bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als besonders bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

[0012] In den oben und nachstehend aufgeführten Restdefinitionen sind Kohlenstoffreste, wie Alkyl – auch in Verbindung mit Heteroatomen wie Alkoxy – soweit möglich jeweils geradkettig oder verzweigt.

[0013] Verwendet man beispielsweise 3-(4-Chlorphenyl)-4-(4-cyanpyrazol-1-yl)-4,5-dihydro-1H-pyrazol und 4-Chlorphenylisocyanat als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden:



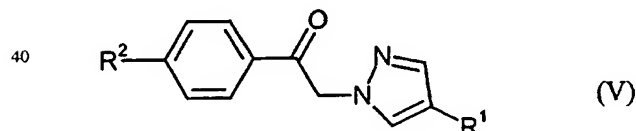
15 [0014] Verwendet man beispielsweise 3-(4-Chlorphenyl)-4-(4-cyanpyrazol-1-yl)-4,5-dihydro-1-pyrazolcarbonsäure-4-chloranilid und Bromacetonitril als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden:



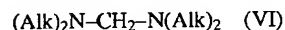
30 [0015] Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Pyrazoline sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In dieser Formel stehen R^1 und R^2 bevorzugt bzw. besonders bevorzugt für diejenigen Bedeutungen, die bereits in Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) für diese Reste als bevorzugt bzw. besonders bevorzugt genannt wurden.

35 [0016] Die Pyrazoline der Formel (II) sind neu und ebenfalls Gegenstand dieser Anmeldung. Sie werden erhalten, indem man

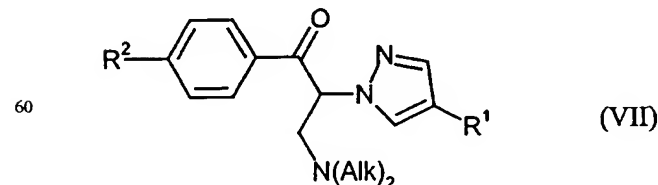
c) substituierte Acetophenone der Formel (V)



45 in welcher R^1 und R^2 die oben angegebenen Bedeutungen haben, in einer ersten Stufe mit Bis-dialkylaminomethanen der Formel (VI)



50 in welcher Alk für C₁-C₄-Alkyl steht, in Gegenwart eines inerten, organischen Lösungsmittels (vorzugsweise Halogenkohlenwasserstoffen, wie z. B. Methylchlorid oder Ethylchlorid) bei Temperaturen zwischen 0°C und 120°C, vorzugsweise zwischen 20°C und 80°C umgesetzt (vgl. z. B. EP-A 0 546 420) und die dabei entstehenden Dialkylaminoalkylketone der Formel (VII)



65 in welcher R^1 , R^2 und Alk die oben angegebenen Bedeutungen haben, gegebenenfalls isoliert und in einer zweiten Stufe mit Hydrazin(hydrat) in Gegenwart eines inerten, organischen Lösungsmittels (vorzugsweise Alkohole, wie z. B. Methanol oder Ethanol) bei Temperaturen zwischen 0°C und

80°C, vorzugsweise zwischen 20°C und 50°C umgesetzt (vgl. auch die Herstellungsbeispiele).

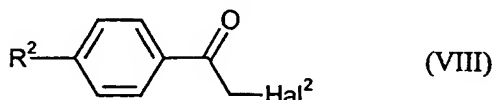
[0017] Die außerdem beim erfindungsgemäßen Verfahren (a) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Isocyanate sind durch die Formel (III) allgemein definiert. In dieser Formel steht R^3 bevorzugt bzw. besonders bevorzugt für diejenigen Bedeutungen, die bereits in Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) für diesen Rest als bevorzugt bzw. besonders bevorzugt genannt wurden.

[0018] Die Isocyanate der Formel (III) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie und/oder können in allgemein bekannter Art und Weise erhalten werden.

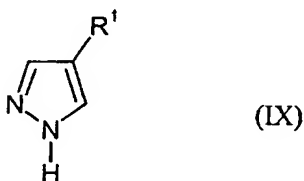
[0019] Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) als Ausgangsstoffe zu verwendenden substituierten Acetophenone sind durch die Formel (V) allgemein definiert. In dieser Formel stehen R^1 und R^2 bevorzugt bzw. besonders bevorzugt für diejenigen Bedeutungen, die bereits in Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) für diese Reste als bevorzugt bzw. besonders bevorzugt genannt wurden.

[0020] Die substituierten Acetophenone der Formel (V) sind neu und ebenfalls Gegenstand dieser Anmeldung. Sie werden erhalten, indem man

d) Halogenacetophenone der Formel (VIII)



in welcher
 R^2 die oben angegebenen Bedeutungen hat und
 Hal^2 für Halogen steht,
 mit Pyrazolen der Formel (IX)



in welcher
 R^1 die oben angegebenen Bedeutungen hat,
 in Gegenwart einer organischen oder anorganischen Base (z. B. Kaliumcarbonat) und gegebenenfalls in Gegenwart eines inerten, organischen Lösungsmittels (z. B. Acetonitril), bei Temperaturen zwischen 0°C und 100°C, vorzugsweise zwischen 20°C und 80°C umgesetzt (vgl. z. B. EP-A 0 438 690 und auch die Herstellungsbeispiele).

[0021] Die außerdem beim erfindungsgemäßen Verfahren (c) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Bis-dialkylaminomethane sind durch die Formel (VI) allgemein definiert. In dieser Formel steht Alk bevorzugt für Methyl.

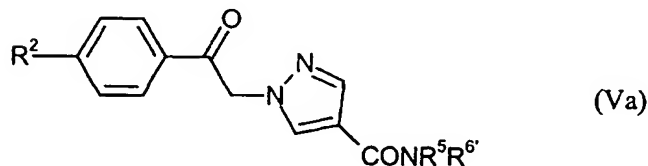
[0022] Bis-dialkylaminomethane der Formel (VI) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie und/oder können in allgemein bekannter Art und Weise erhalten werden.

[0023] Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Halogenacetophenone sind durch die Formel (VIII) allgemein definiert. In dieser Formel steht R^2 bevorzugt bzw. besonders bevorzugt für diejenigen Bedeutungen, die bereits in Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) für diesen Rest als bevorzugt bzw. besonders bevorzugt genannt wurden. Hal^2 steht bevorzugt für Chlor oder Brom.

[0024] Die außerdem beim erfindungsgemäßen Verfahren (d) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Pyrazole sind durch die Formel (IX) allgemein definiert. In dieser Formel steht R^1 bevorzugt bzw. besonders bevorzugt für diejenigen Bedeutungen, die bereits in Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) für diesen Rest als bevorzugt bzw. besonders bevorzugt genannt wurden.

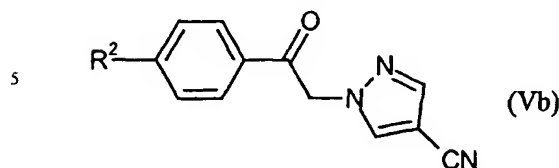
[0025] Die Halogenacetophenone der Formel (VIII) und die Pyrazole der Formel (IX) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie und/oder können in allgemein bekannter Art und Weise erhalten werden.

[0026] Die substituierten Acetophenone der Formel (Va)

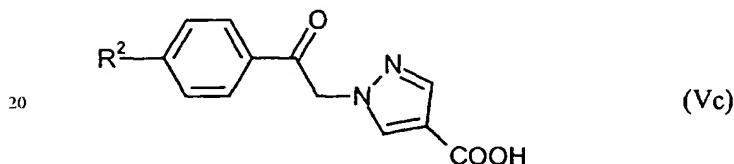


in welcher
 R^5 und R^6 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Alkyl stehen,
 können auch erhalten werden, indem man

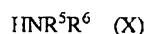
e) substituierte Acetophenone der Formel (Vb)



10 in welcher
 R^2 die oben angegebenen Bedeutungen hat,
 in einer ersten Stufe mit Mineralsäuren (wie vorzugsweise Salzsäure oder Schwefelsäure) in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels (vorzugsweise eines polaren Lösungsmittels, wie z. B. Wasser oder Essigsäure) bei Temperaturen zwischen 50°C und 140°C, vorzugsweise zwischen 80°C und 120°C umgesetzt, wobei die Mineralsäure im Überschuss eingesetzt wird; und die dabei entstehenden substituierten Acetophenone der Formel (Vc)



25 in welcher
 R^2 die oben angegebenen Bedeutungen hat,
 isoliert und in einer zweiten Stufe zunächst mit Thionylchlorid und anschließend mit Ammoniak oder einem Amin der Formel (X)



in welcher
 R^5 und R^6 die oben angegebenen Bedeutungen haben,
 in Gegenwart eines inerten, organischen Lösungsmittels (z. B. Methylenchlorid oder Tetrahydrofuran) bei Temperaturen zwischen 0°C und 100°C, vorzugsweise zwischen 20°C und 80°C umgesetzt, wobei der Ammoniak bzw. das Amin im Überschuss eingesetzt wird, welche hier auch die Funktion einer Base besitzen (vgl. auch die Herstellungsbeispiele).

[0027] Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (e) als Ausgangsstoffe zu verwendenden substituierten Acetophenone sind durch die Formel (Vb) allgemein definiert. In dieser Formel steht R^2 bevorzugt bzw. besonders bevorzugt für diejenigen Bedeutungen, die bereits in Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) für diesen Rest als bevorzugt bzw. besonders bevorzugt genannt wurden.

[0028] Die substituierten Acetophenone der Formel (Vb) sind ebenfalls erfindungsgemäße Verbindungen und können nach Verfahren (d) erhalten werden.

[0029] Die außerdem beim erfindungsgemäßen Verfahren (e) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Amine sind durch die Formel (X) allgemein definiert. In dieser Formel stehen R^5 und R^6 unabhängig voneinander bevorzugt für Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl, besonders bevorzugt für Wasserstoff oder C_1 - C_2 -Alkyl.

[0030] Die Amine der Formel (X) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie.

[0031] Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Halogenide sind durch die Formel (IV) allgemein definiert. In dieser Formel steht R^4 bevorzugt bzw. besonders bevorzugt für diejenigen Bedeutungen, die bereits in Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) für diesen Rest als bevorzugt bzw. besonders bevorzugt genannt wurden. Hal^1 steht bevorzugt für Chlor oder Brom.

[0032] Die Halogenide der Formel (IV) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie.

[0033] Das erfindungsgemäße Verfahren (a) wird vorzugsweise unter Verwendung von Verdünnungsmitteln durchgeführt. Als Verdünnungsmittel kommen praktisch alle inerten organischen Lösungsmittel in Frage. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische und aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Petroether, Benzin, Ligroin, Benzol, Toluol, Xylol, Methylenchlorid, Ethylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, Ether wie Diethyl- und Dibutylether, Methyl-tert.-butylether, Methyl-tert.-amylether, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, Ketone wie Aceton, Methylethyl-, Methyl-isopropyl- oder Methyl-isobutyl-eton, Ester wie Essigsäuremethylester oder -ethylester, Nitrile wie z. B. Acetonitril oder Propionitril, Amide wie z. B. Dimethylformamid, Dimethylacetamid und N-Methylpyrrolidon sowie Dimethylsulfoxid, Tetramethylsulfon oder Hexamethylenphosphorsäuretriamid.

[0034] Das erfindungsgemäße Verfahren (a) wird vorzugsweise auch unter Verwendung eines Katalysators durchgeführt. Als Katalysatoren kommen dabei insbesondere tertiäre organische Amine, wie beispielsweise Triethylamin in Frage.

[0035] Die Reaktionstemperaturen können beim erfindungsgemäßen Verfahren (a) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 120°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 20°C und 80°C.

[0036] Das erfindungsgemäße Verfahren (a) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, unter erhöhtem oder vermindertem Druck zu arbeiten.

[0037] Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) werden die Ausgangsstoffe im allgemeinen in ange-
nähert äquimolaren Mengen eingesetzt. Es ist jedoch auch möglich, eine der beiden eingesetzten Komponenten in einem
kleineren Überschuss zu verwenden. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden (vgl. die Herstellungsbeispiele).

[0038] Das erfindungsgemäße Verfahren (b) wird vorzugsweise unter Verwendung von Verdünnungsmitteln durchge-
führt. Als Verdünnungsmittel kommen praktisch alle inerten organischen Lösungsmittel infrage. Hierzu gehören vor-
zugsweise aliphatische und aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Heptan,
Cyclohexan, Petrolether, Benzin, Ligroin, Benzol, Toluol, Xylol, Methylenchlorid, Ethylenchlorid, Chloroform, Tetra-
chlorkohlenstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, Ether wie Diethyl- und Dibutylether, Glykoldimethylether und Di-
glykoldimethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, Ketone wie Aceton, Methyl- oder Ethyl- oder Methyl-isopropyl- oder Methyl-
isobutyl- keton, Ester wie Essigsäuremethylester oder -ethylester, Nitrile wie z. B. Acetonitril oder Propionitril, Amide
wie z. B. Dimethylformamid, Dimethylacetamid und N-Methylpyrrolidon sowie Dimethylsulfoxid, Tetramethylensulfon
oder Hexamethylenphosphorsäuretriamid.

[0039] Als Basen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) alle üblicherweise für derartige
Umsetzungen verwendbaren Säurebindemittel eingesetzt werden. Vorzugsweise in Frage kommen Alkalimetall- und Erd-
alkalimetallhydride, wie Lithium-, Natrium-, Kalium- oder Calciumhydrid; Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydro-
xide, wie Lithium-, Natrium-, Kalium- oder Calciumhydroxid; Alkalimetall- und Erdalkalimetallcarbonate oder -hydro-
gencarbonate, wie Natrium- oder Kaliumcarbonat oder -hydrogencarbonat oder Calciumcarbonat; Alkalimetallacetate,
wie Natrium- oder Kaliumacetat, Alkalimetallalkoholate, wie Natrium- oder Kaliumtert.-butylat; ferner basische Stick-
stoffverbindungen, wie Trimethylamin, Tripropylamin, Tributylamin, Diisobutylamin, Dicyclohexylamin, Ethyldiiso-
propylamin, Ethyldicyclohexylamin, N,N-Dimethylbenzylamin, N,N-Dimethylanilin, Pyridin, 2-Methyl-, 3-Methyl-, 4-
Methyl-, 2,4-Dimethyl-, 2,6-Dimethyl-, 2-Ethyl-, 4-Ethyl- und 5-Ethyl-2-methylpyridin, 1,5-Diazabicyclo[4,3,0]-non-5-
en (DBN), 1,8-Diaza-bicyclo[5,4,0]-undec-7-en (DBU), 1,4-Diazabicyclo[2,2,2]-octan (DABCO).

[0040] Die Reaktionstemperaturen können beim erfindungsgemäßen Verfahren (b) in einem größeren Bereich variiert
werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 120°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwi-
schen 20°C und 80°C.

[0041] Das erfindungsgemäße Verfahren (b) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Es ist jedoch auch
möglich, unter erhöhtem oder vermindertem Druck zu arbeiten.

[0042] Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) werden die Ausgangsstoffe im allgemeinen in ange-
nähert äquimolaren Mengen eingesetzt. Es ist jedoch auch möglich, das Halogenid und die Base im Überschuss zu ver-
wenden. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden (vgl. die Herstellungsbeispiele).

[0043] Die Wirkstoffe eignen sich bei guter Pflanzenverträglichkeit und günstiger Warmblüttoxizität zur Bekämp-
fung von tierischen Schädlingen, insbesondere Insekten, Spinnentieren und Nematoden, die in der Landwirtschaft, in
Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen. Sie können vorzugsweise als Pflan-
zenschutzmittel eingesetzt werden. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne
Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

Aus der Ordnung der Isopoda z. B. *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Porcellio scaber*.

Aus der Ordnung der Diplopoda z. B. *Blaniulus guttulatus*.

Aus der Ordnung der Chilopoda z. B. *Geophilus carpophagus*, *Scutigera* spp.

Aus der Ordnung der Symphyla z. B. *Scutigera* spp.

Aus der Ordnung der Thysanura z. B. *Lepisma saccharina*.

Aus der Ordnung der Collembola z. B. *Onychiurus armatus*.

Aus der Ordnung der Orthoptera z. B. *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa* spp., *Locusta migratoria migratorioides*, *Melano-*
plus spp., *Schistocerca gregaria*.

Aus der Ordnung der Blattaria z. B. *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*.

Aus der Ordnung der Dermaptera z. B. *Forficula auricularia*.

Aus der Ordnung der Isoptera z. B. *Reticulitermes* spp.

Aus der Ordnung der Phthiraptera z. B. *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp., *Trichodectes*
spp., *Damalima* spp.

Aus der Ordnung der Thysanoptera z. B. *Hercinothrips femoralis*, *Thrips tabaci*, *Thrips palmi*, *Frankliniella occidentalis*.

Aus der Ordnung der Heteroptera z. B. *Eurygaster* spp., *Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*,
Rhodnius prolixus, *Triatoma* spp.

Aus der Ordnung der Homoptera z. B. *Aleurodes brassicae*, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*,
Brevicoryne brassicae, *Cryptomyzus ribis*, *Aphis fabae*, *Aphis pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*, *Phyl-*
loxera vastatrix, *Pemphigus* spp., *Macrosiphum avenae*, *Myzus* spp., *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*, *Empoasca*
spp., *Euscelis bilobatus*, *Nephotettix cincticeps*, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lu-*
gens, *Aonidiella aurantii*, *Aspidiotus hederae*, *Pseudococcus* spp., *Psylla* spp.

Aus der Ordnung der Lepidoptera z. B. *Pectinophora gossypiella*, *Bupalus piniarius*, *Cheimatobia brumata*, *Lithocolletis*
blancardella, *Hyponomeuta padella*, *Plutella xylostella*, *Malacosoma neustria*, *Euproctis chrysorrhoea*, *Lymantria* spp.,
Bucculatrix thurberiella, *Phyllocnistis citrella*, *Agrotis* spp., *Euxoa* spp., *Feltia* spp., *Tiaris insulana*, *Heliothis* spp., *Ma-*
mestra brassicae, *Panolis flammea*, *Spodoptera* spp., *Trichoplusia ni*, *Carpocapsa pomonella*, *Pieris* spp., *Chilo* spp., *Py-*
rausta nubilalis, *Ephestia kuehniella*, *Galleria mellonella*, *Tineola bisselliella*, *Tinea pellionella*, *Hofmannophila pseudo-*
spretella, *Cacoccia podana*, *Capua reticulana*, *Choristoneura fumiferana*, *Clysia ambiguella*, *Homona magnanima*, *Tor-*
trix viridana, *Cnaphalocerus* spp., *Oulema oryzae*.

Aus der Ordnung der Coleoptera z. B. *Anobium punctatum*, *Rhizopertha dominica*, *Bruchidius obtectus*, *Acanthosceli-*
des obtectus, *Hylotropes bajulus*, *Agelastica alni*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Phaedon cochleariae*, *Diabrotica* spp., *Psyl-*
liodes chrysocephala, *Epilachna varivestis*, *Atomaria* spp., *Oryzaephilus surinamensis*, *Anthonomus* spp., *Sitophilus*

- spp., *Otiorrhynchus sulcatus*, *Cosmopolites sordidus*, *Ceuthorrhynchus assimilis*, *Hypera postica*, *Dermestes* spp., *Trogoderma* spp., *Anthrenus* spp., *Attagenus* spp., *Lyctus* spp., *Meligethes aeneus*, *Ptinus* spp., *Niptus hololeucus*, *Gibbium psyllodes*, *Tribolium* spp., *Tenebrio molitor*, *Agriotes* spp., *Conoderus* spp., *Melolontha melolontha*, *Amphimallon solstitialis*, *Costelytra zealandica*, *Lissorhoptrus oryzophilus*.
- 5 Aus der Ordnung der Hymenoptera z. B. *Diprion* spp., *Hoplocampa* spp., *Lasius* spp., *Monomorium pharaonis*, *Vespa* spp.
- Aus der Ordnung der Diptera z. B. *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Culex* spp., *Drosophila melanogaster*, *Musca* spp., *Fannia* spp., *Calliphora erythrocephala*, *Lucilia* spp., *Chrysomya* spp., *Cuterebra* spp., *Gastrophilus* spp., *Ilypobosca* spp., *Stomoxys* spp., *Oestrus* spp., *Hypoderma* spp., *Tabanus* spp., *Tannia* spp., *Bibio hortulanus*, *Oscinella* fit, *Phorbia* spp.,
- 10 *Pegomya hyoscyami*, *Ceratitis capitata*, *Dacus oleae*, *Tipula paludosa*, *Ilyemyia* spp., *Liriomyza* spp.
- Aus der Ordnung der Siphonaptera z. B. *Xenopsylla cheopis*, *Ceratophyllus* spp.
- Aus der Klasse der Arachnida z. B. *Scorpio maurus*, *Latrodectus mactans*, *Acarus siro*, *Argas* spp., *Ornithodoros* spp., *Dermanyssus gallinae*, *Eriophyes ribis*, *Phyllocoptura oleivora*, *Boophilus* spp., *Rhipicephalus* spp., *Amblyomma* spp., *Ixodes* spp., *Psoroptes* spp., *Chorioptes* spp., *Sarcoptes* spp., *Tarsonemus* spp., *Bryobia praetiosa*, *Panonychus* spp., *Tetranychus* spp., *Hemitarsonemus* spp., *Brevipalpus* spp.
- 15 [0044] Zu den pflanzenparasitären Nematoden gehören z. B. *Pratylenchus* spp., *Radopholus similis*, *Ditylenchus dipsaci*, *Tylenchulus semipenetrans*, *Heterodera* spp., *Globodera* spp., *Meloidogyne* spp., *Aphelenchoides* spp., *Longidorus* spp., *Xiphinema* spp., *Trichodorus* spp., *Bursaphelenchus* spp.
- [0045] Die erfindungsgemäßen Stoffe lassen sich mit besonders gutem Erfolg zur Bekämpfung von pflanzenschädigenden Insekten, wie z. B. gegen die Larven des Gurkenkäfers (*Diabrotica balteata*), die Raupen des Baumwollkapselwurms (*Heliothis virescens*), die Larven des Meerrettichkäfers (*Phaedon cochleariae*), die Raupen der Kohlschabe (*Plutella xylostella*) sowie Raupen des Heerwurms (*Spodoptera exigua* und *Spodoptera frugiperda*) einsetzen.
- [0046] Die erfindungsgemäßen Stoffe zeigen darüber hinaus auch eine sehr gute Wirkungsdauer, wie z. B. gegen die Raupen des Baumwollkapselwurms (*Heliothis virescens*) oder die Raupen des Heerwurms (*Spodoptera frugiperda*).
- 25 [0047] Die erfindungsgemäßen Verbindungen können gegebenenfalls in bestimmten Konzentrationen bzw. Aufwandsmengen auch als Herbizide und Mikrobizide, beispielsweise als Fungizide, Antimykotika und Bakterizide verwendet werden. Sie lassen sich gegebenenfalls auch als Zwischen- oder Vorprodukte für die Synthese weiterer Wirkstoffe einsetzen.
- [0048] Erfindungsgemäß können alle Pflanzen und Pflanzenteile behandelt werden. Unter Pflanzen werden hierbei alle Pflanzen und Pflanzenpopulationen verstanden, wie erwünschte und unerwünschte Wildpflanzen oder Kulturpflanzen (einschließlich natürlich vorkommender Kulturpflanzen). Kulturpflanzen können Pflanzen sein, die durch konventionelle Züchtungs- und Optimierungsmethoden oder durch biotechnologische und gentechnologische Methoden oder Kombinationen dieser Methoden erhalten werden können, einschließlich der transgenen Pflanzen und einschließlich der durch Sortenschutzrechte schützbarer oder nicht schützbarer Pflanzensorten. Unter Pflanzenteilen sollen alle oberirdischen und unterirdischen Teile und Organe der Pflanzen, wie Sproß, Blatt, Blüte und Wurzel verstanden werden, wobei beispielsweise Blätter, Nadeln, Stängel, Stämme, Blüten, Fruchtkörper, Früchte und Samen sowie Wurzeln, Knollen und Rhizome aufgeführt werden. Zu den Pflanzenteilen gehört auch Erntegut sowie vegetatives und generatives Vermehrungsmaterial, beispielsweise Stecklinge, Knollen, Rhizome, Ableger und Samen.
- 30 [0049] Die erfindungsgemäße Behandlung der Pflanzen und Pflanzenteile mit den Wirkstoffen erfolgt direkt oder durch Einwirkung auf deren Umgebung, Lebensraum oder Lagerraum nach den üblichen Behandlungsmethoden, z. B. durch Tauchen, Sprühen, Verdampfen, Vernebeln, Streuen, Aufstreichen und bei Vermehrungsmaterial, insbesondere bei Samen, weiterhin durch ein- oder mehrschichtiges Umhüllen.
- [0050] Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate,
- 35 Wirkstoff-impregnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.
- [0051] Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaum erzeugenden Mitteln.
- [0052] Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z. B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzol, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z. B. Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.
- 40 [0053] Als feste Trägerstoffe kommen in Frage:
- z. B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z. B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaum erzeugende Mittel kommen in Frage:
- z. B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z. B. Alkylaryl-polyglykolether, Alkylsulfonate, Arylsulfonate sowie Einweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z. B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.
- 45 [0054] Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können

mineralische und vegetabile Öle sein.

[0055] Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z. B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

[0056] Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90%.

[0057] Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Fungiziden, Bakteriziden, Akariziden, Nematiziden oder Insektiziden verwendet werden, um so z. B. das Wirkungsspektrum zu verbreitern oder Resistenzentwicklungen vorzubeugen. In vielen Fällen erhält man dabei synergistische Effekte, d. h. die Wirksamkeit der Mischung ist größer als die Wirksamkeit der Einzelkomponenten.

[0058] Als Mischpartner kommen zum Beispiel folgende Verbindungen in Frage:

Fungizide

[0059] Aldimorph, Ampropylfos, Ampropylfos-Kalium, Andoprim, Anilazin, Azaconazol, Azoxystrobin, Benalaxyl, Benodanil, Benomyl, Benzamacril, Benzamacyl-isobutyl, Bialaphos, Binapacryl, Biphenyl, Bitertanol, Blasticidin-S, Bromuconazol, Bupirimat, Buthiobat, Calciumpolysulfid, Carpropamid, Capsimycin, Captafol, Captan, Carbendazim, Carboxin, Carvon, Chinomethionat (Quinomethionat), Chlobenthiazon, Chlorfenazol, Chloroneb, Chloropicrin, Chlorothalonil, Chlozolinat, Clozylacon, Cufraneb, Cymoxanil, Cyproconazol, Cyprodinil, Cyprofuram, Debacarb, Dichlorophen, Diclobutrazol, Diclofluamid, Diclomezin, Dicloran, Diethofencarb, Difenoconazol, Dimethirimol, Dimethomorph, Diniconazol, Diniconazol-M, Dinocap, Diphenylamin, Dipyrrithione, Ditalimfos, Dithianon, Dodec-morph, Dodine, Drazoxolon, Ediphenphos, Epoxiconazol, Etaconazol, Ethirimol, Etridiazol, Imazalil, Imibenconazol, Iminoctadin, Iminoctadinealbesilat, Iminoctadinetriacetat, Iodocarb, Ipconazol, Iprobenfos (IBP), Iprodione, Iprovalicarb, Irumamycin, Isoprothiolan, Isovaldione, Kasugamycin, Kresoxim-methyl, Kupfer-Zubereitungen, wie: Kupferhydroxid, Kupfernaphthenat, Kupferoxychlorid, Kupfersulfat, Kupferoxid, Oxin-Kupfer und Bordeaux-Mischung, Mancopper, Mancozeb, Maneb, Meferimzone, Mepanipyrim, Mepconil, Metalaxyl, Metconazol, Methasulfocarb, Metri-furoxam, Metiram, Metomeclam, Metsulfosax, Mildiomycin, Myclobutanil, Myclozolin, Nickel-dimethyldithiocarbamat, Nitrothal-isopropyl, Nuarimol, Ofurace, Oxadixyl, Oxamocarb, Oxolinicacid, Oxycarboxim, Oxyfenthiin, Paclobutrazol, Pefurazoat, Penconazol, Pencycuron, Phosdiphen, Picoxystrobin, Pimaricin, Piperidin, Polyoxin, Poly-xorin, Probenazol, Prochloraz, Procymidon, Propamocarb, Propanosine-Natrium, Propiconazol, Propineb, Pyraclostro-bin, Pyrazophos, Pyrifenoxy, Pyrimethanil, Pyroquilon, Pyroxyfur, Quinconazol, Quintozen (PCNB), Quinoxifen, Schwefel und Schwefel-Zubereitungen, Spiroxamine, Tebuconazol, Teclofalam, Tecnazin, Tetcyclacis, Tetraconazol, Thiabendazol, Thicyofen, Thifluzamide, Thiophanate-methyl, Thiram, Thioxymid, Tolclofos-methyl, Tolyfluamid, Triadimefon, Triadimenol, Triazbutyl, Triazoxid, Trichlamid, Tricyclazol, Tridemorph, Trifloxystrobin, Triflumizol, Triform, Triticonazol, Uniconazol, Validamycin A, Vinclozolin, Viniconazol, Zarilamid, Zineb, Ziram sowie Dagger G, OK-8705, OK-8801, α -(1,1-Dimethylethyl)- β -(2-phenoxyethyl)-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol, α -(2,4-Dichlorphenyl)- β -fluor-b-propyl-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol, α -(2,4-Dichlorphenyl)- β -methoxy-a-methyl-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol, α -(5-Methyl-1,3-dioxan-5-yl)- β -[[4-(trifluormethyl)-phenyl]-methylene]-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol, (5RS,6RS)-6-Hydroxy-2,2,7,7-tetramethyl-5-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-3-octanon, (E)-a-(Methoxyimino)-N-methyl-2-phenoxy-phenylacetamid, 1-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-ethanon-O-(phenylmethyl)-oxim, 1-(2-Methyl-1-naphthalenyl)-1H-pyrrol-2,5-dion, 1-(3,5-Dichlorphenyl)-3-(2-propenyl)-2,5-pyrrolidindion, 1-[(Diiodomethyl)-sulfonyl]-4-methyl-benzol, 1-[[2-(2,4-Dichlorphenyl)-1,3-dioxolan-2-yl]-methyl]-1H-imidazol, 1-[[2-(4-Chlorphenyl)-3-phenyloxiranyl]-methyl]-1H-1,2,4-triazol, 1-[1-[2-[(2,4-Dichlorphenyl)-methoxy]-phenyl]-ethenyl]-1H-imidazol, 1-Methyl-5-nonyl-2-(phenylmethyl)-3-pyrrolidinol, 2',6'-Dibrom-2-methyl-4'-trifluormethoxy-1,3-thiazol-5-carboxanilid, 2,6-Dichlor-5-(methylthio)-4-pyrimidinyl-thiocyanat, 2,6-Dichlor-N-(4-trifluormethylbenzyl)-benzamid,

- 2,6-Dichlor-N-[[4-(trifluormethyl)-phenyl]-methyl]-benzamid,
 2-(2,3,3-Triiod-2-propenyl)-2II-tetrazol,
 2-[(1-Methylethyl)-sulfonyl]-5-(trichlormethyl)-1,3,4-thiadiazol,
 2-[[6-Deoxy-4-O-(4-O-methyl-β-D-glycopyranosyl)-α-D-glucopyranosyl]-amino]-4-methoxy-1H-pyrrolo[2,3-d]pyri-
 5 midin-5-carbonitril,
 2-Aminobutan,
 2-Brom-2-(brommethyl)-pentandinitril,
 2-Chlor-N-(2,3-dihydro-1,1,3-trimethyl-1II-inden-4-yl)-3-pyridincarboxamid,
 2-Chlor-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(isothiocyantomethyl)-acetamid,
 10 2-Phenylphenol(OPP),
 3,4-Dichlor-1-[4-(difluormethoxy)-phenyl]-1H-pyrrol-2,5-dion,
 3,5-Dichlor-N-[cyan[(1-methyl-2-propynyl)-oxy]-methyl]-benzamid,
 3-(1,1-Dimethylpropyl-1-oxo-1H-inden-2-carbonitril,
 3-[2-(4-Chlorphenyl)-5-ethoxy-3-isoxazolidinyl]-pyridin,
 15 4-Chlor-2-cyan-N,N-dimethyl-5-(4-methylphenyl)-1H-imidazol-1-sulfonamid,
 4-Methyl-tetrazolo[1,5-a]quinazolin-5(4H)-on,
 8-Hydroxychinolinsulfat,
 9II-Xanthen-9-carbonsäure-2-[(phenylamino)-carbonyl]-hydrazid,
 bis-(1-Methylethyl)-3-methyl-4-[(3-methylbenzoyl)-oxy]-2,5-thiophendicarboxylat,
 20 cis-1-(4-Chlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-cycloheptanol,
 cis-4-[3-[4-(1,1-Dimethylpropyl)-phenyl]-2-methylpropyl]-2,6-dimethyl-morpholinhydrochlorid,
 Ethyl-[(4-chlorphenyl)-azo]-cyanoacetat,
 Kaliumhydrogencarbonat,
 Methantetrathiol-Natriumsalz,
 25 Methyl-1-(2,3-dihydro-2,2-dimethyl-1II-inden-1-yl)-1II-imidazol-5-carboxylat,
 Methyl-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(5-isoxazolylcarbonyl)-DL-alaninat,
 Methyl-N-(chloracetyl)-N-(2,6-dimethylphenyl)-DL-alaninat,
 N-(2,6-Dimethylphenyl)-2-methoxy-N-(tetrahydro-2-oxo-3-furanyl)-acetamid,
 N-(2,6-Dimethylphenyl)-2-methoxy-N-(tetrahydro-2-oxo-3-thienyl)-acetamid,
 30 N-(2-Chlor-4-nitrophenyl)-4-methyl-3-nitro-benzolsulfonamid,
 N-(4-Cyclohexylphenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinamin,
 N-(4-Hexylphenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinamin,
 N-(5-Chlor-2-methylphenyl)-2-methoxy-N-(2-oxo-3-oxazolidinyl)-acetamid,
 N-(6-Methoxy)-3-pyridinyl)-cyclopropanocarboxamid,
 35 N-[2,2,2-Trichlor-1-[(chloracetyl)-amino]-ethyl]-benzamid,
 N-[3-Chlor-4,5-bis-(2-propinyloxy)-phenyl]-N'-methoxy-methanimidamid,
 N-Formyl-N-hydroxy-DL-alanin-Natriumsalz,
 O,O-Diethyl-[2-(dipropylamino)-2-oxoethyl]-ethylphosphoramidothioat,
 O-Methyl-S-phenyl-phenylpropylphosphoramidothioat,
 40 S-Methyl-1,2,3-benzothiadiazol-7-carbothioat,
 spiro[2H]-1-Benzopyran-2,1'(3'H)-isobenzofuran]-3'-on,
 4-[3,4-Dimethoxyphenyl]-3-(4-fluorphenyl)-acryloyl]-morpholin

CT AVAILABLE COPY

Bakterizide

- 45 [0060] Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel-dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin, Oethilnon, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalan, Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.

Insektizide/Akarizide/Nematizide

- 50 [0061] Abamectin, Acephate, Acetamiprid, Acrinathrin, Alanycarb, Aldicarb, Aldoxycarb, Alpha-cypermethrin, Al-
 phamethrin, Amitraz, Avermectin, AZ 60541, Azadirachtin, Azamethiphos, Azinphos A, Azinphos M, Azocyclotin,
 Bacillus popilliae, Bacillus sphaericus, Bacillus subtilis, Bacillus thuringiensis, Baculoviren, Beauveria bassiana, Beau-
 veria tenella, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Benzoximate, Betacyfluthrin, Bifenazate, Bifenthrin, Bioethanome-
 55 thrin, Biopermethrin, Bistrifluron, BPMC, Bromophos A, Bufencarb, Buprofezin, Butathiofos, Butocarboxim, Butylpy-
 ridaben,
 Cadusafos, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, Chloethocarb, Chlorethoxyfos, Chlorfenapyr,
 Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos M, Chlovaporthrin, Chromafenozide, Cis-
 60 thrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyromazine,
 Deltamethrin, Demeton M, Demeton S, Demeton-S-methyl, Diafenthiuron, Diazinon, Dichlorvos, Dicofof, Difluben-
 zuron, Dimethoat, Dimethylvinphos, Diofenolan, Disulfoton, Docusat-sodium, Dofenapyn,
 Eflusilanate, Emamectin, Empenthrin, Endosulfan, Entomopftora spp., Esfenvalerate, Ethiofencarb, Ethion, Ethopro-
 65 phos, Etofenprox, Etoxazole, Etrinfos,
 Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatin oxide, Fenitrothion, Fenothiocarb, Fenoxacrim, Fenoxycarb, Fenpropathrin, Fen-
 pyrad, Fenpyrithrin, Fenpyroximate, Fenvalerate, Fipronil, Fluazuron, Flubrocylthrin, Flucycloxuron, Flucythrinate,
 Flufenoxuron, Flumethrin, Flutenzine, Fluvalinate, Fonophos, Fosmethilan, Fosthiazate, Fubfenprox, Furathiocarb,
 Granuloseviren

Halofenozide, HCH, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox, Hydroprene,
 Imidacloprid, Indoxacarb, Isazofos, Isofenphos, Isoxathion, Ivermectin,
 Kernpolyederviren
 Lambda-cyhalothrin, Lufenuron
 Malathion, Mecarbam, Metaldehyd, Methamidophos, Metharhizium anisopliae, Metharhizium flavoviride, Methidat- 5
 hion, Methiocarb, Methoprene, Methomyl, Methoxyfenozide, Metolcarb, Metoxadiazon, Mevinphos, Milbemectin,
 Milbemycin, Monocrotophos,
 Naled, Nitenpyram, Nithiazine, Novaluron
 Omethoat, Oxamyl, Oxydemeton M
 Paecilomyces fumosoroseus, Parathion A, Parathion M, Permethrin, Phenthoat, Phorat, Phosalone, Phosmet, Phospha- 10
 midon, Phoxim, Pirimicarb, Pirimiphos A, Pirimiphos M, Profenofos, Promecarb, Propargite, Propoxur, Prothiofos, Pro-
 thoat, Pymetrozine, Pyraclofos, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyridathion, Pyrimidifen, Pyriproxyfen,
 Quinalphos,
 Ribavirin
 Salithion, Sebufos, Silafluafen, Spinosad, Spirodiclofen, Sulfotep, Sulprofos, 15
 Tau-fluvalinate, Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebupirimiphos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Temiviphos, Ter-
 bufos, Tetrachlorvinphos, Tetradifon Thetacypermethrin, Thiocloprid, Thiamethoxam, Thiapronil, Thiatrithos, Thiocy-
 clam hydrogen oxalate, Thiodicarb, Thiofanox, Thuringiensin, Tralocylthrin, Tralomethrin, Triarathene, Triazamate,
 Triazophos, Triazuron, Trichlophenidine, Trichlorfon, Triflumuron, Trimethacarb, 20
 Vamidothion, Vanilprole, Verticillium lecanii
 YI 5302
 Zeta-cypermethrin, Zolapfos
 (1R-cis)-[5-(Phenylmethyl)-3-furanyl]-methyl-3-[(dihydro-2-oxo-3(2H)-furanylidene)-methyl]-2,2-dimethylcyclopro-
 pancarboxylat 25
 (3-Phenoxyphenyl)-methyl-2,2,3,3-tetramethylcyclopropanecarboxylat
 1-[(2-Chlor-5-thiazolyl)methyl]tetrahydro-3,5-dimethyl-N-nitro-1,3,5-triazin-2(1H)-imin
 2-(2-Chlor-6-fluorphenyl)-4-[4-(1,1-dimethylethyl)phenyl]-4,5-dihydro-oxazol
 2-(Acetylloxy)-3-dodecyl-1,4-naphthalindion
 2-Chlor-N-[[[4-(1-phenylethoxy)-phenyl]-amino]-carbonyl]-benzamid
 2-Chlor-N-[[[4-(2,2-dichlor-1,1-difluorethoxy)-phenyl]-amino]-carbonyl]-benzamid 3-Methylphenyl-propylcarbamat 30
 4-[4-(4-Ethoxyphenyl)-4-methylpentyl]-1-fluor-2-phenoxy-benzol
 4-Chlor-2-(1,1-dimethylethyl)-5-[[2-(2,6-dimethyl-4-phenoxyphenoxy)ethyl]thio]-3(2H)-pyridazinon
 4-Chlor-2-(2-chlor-2-methylpropyl)-5-[(6-iod-3-pyridinyl)methoxy]-3(2H)-pyridazinon
 4-Chlor-5-[(6-chlor-3-pyridinyl)methoxy]-2-(3,4-dichlorphenyl)-3(2H)-pyridazinon 35
 Bacillus thuringiensis strain EG-2348
 Benzoesäure [2-benzoyl-1-(1,1-dimethylethyl)-hydrazid
 Butansäure 2,2-dimethyl-3-(2,4-dichlorphenyl)-2-oxo-1-oxaspiro[4.5]dec-3-en-4-ylester
 [3-((6-Chlor-3-pyridinyl)methyl)-2-thiazolidinyliden]-cyanamid
 Dihydro-2-(nitromethylen)-2H-1,3-thiazine-3(4H)-carboxaldehyd
 Ethyl-2-[[[1,6-dihydro-6-oxo-1-(phenylmethyl)-4-pyridazinyl]oxy]ethyl]-carbamat 40
 N-(3,4,4-Trifluor-1-oxo-3-butenyl)-glycin
 N-(4-Chlorphenyl)-3-[4-(difluormethoxy)phenyl]-4,5-dihydro-4-phenyl-1 H-pyrazol-1-carboxamid
 N-[(2-Chlor-5-thiazolyl)methyl]-N'-methyl-N"-nitro-guanidin
 N-Methyl-N'-(1-methyl-2-propenyl)-1,2-hydrazindicarbothioamid 45
 N-Methyl-N'-2-propenyl-1,2-hydrazindicarbothioamid
 O,O-Diethyl-[2-(dipropylamino)-2-oxoethyl]-ethylphosphoramidothioat
 N-Cyanomethyl-4-trifluormethyl-nicotinamid
 3,5-Dichlor-1-(3,3-dichlor-2-propenyloxy)-4-[3-(5-trifluormethylpyridin-2-yloxy)-propoxy]-benzol
 [0062] Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Herbiziden oder mit Düngemitteln und Wach- 50
 stumsregulatoren ist möglich.
 [0063] Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können ferner beim Einsatz als Insektizide in ihren handelsüblichen Formu-
 lierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit Synergisten vorlie-
 gen. Synergisten sind Verbindungen, durch die die Wirkung der Wirkstoffe gesteigert wird, ohne dass der zugesetzte
 Synergist selbst aktiv wirksam sein muss.
 [0064] Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in wei- 55
 ten Bereichen variieren. Die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann von 0,0000001 bis zu 95 Gew.-%
 Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,0001 und 1 Gew.-% liegen.
 [0065] Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepassten üblichen Weise.
 [0066] Bei der Anwendung gegen Hygiene- und Vorratsschädlinge zeichnet sich der Wirkstoff durch eine hervor- 60
 ragende Residualwirkung auf Holz und Ton sowie durch eine gute Alkalistabilität auf gekalkten Unterlagen aus.
 [0067] Wie bereits oben erwähnt, können erfindungsgemäß alle Pflanzen und deren Teile behandelt werden. In einer
 bevorzugten Ausführungsform werden wild vorkommende oder durch konventionelle biologische Zuchtmethoden, wie
 Kreuzung oder Protoplastenfusion erhaltenen Pflanzenarten und Pflanzensorten sowie deren Teile behandelt. In einer
 weiteren bevorzugten Ausführungsform werden transgene Pflanzen und Pflanzensorten, die durch gentechnologische 65
 Methoden gegebenenfalls in Kombination mit konventionellen Methoden erhalten wurden (Genetic Modified Organ-
 isms) und deren Teile behandelt. Der Begriff "Teile" bzw. "Teile von Pflanzen" oder "Pflanzenteile" wurde oben erläutert.
 [0068] Besonders bevorzugt werden erfindungsgemäß Pflanzen der jeweils handelsüblichen oder in Gebrauch befind-
 lichen Pflanzensorten behandelt. Unter Pflanzensorten versteht man Pflanzen mit neuen Eigenschaften ("Traits"), die so-

wohl durch konventionelle Züchtung, durch Mutagenese oder durch rekombinante DNA-Techniken gezüchtet worden sind. Dies können Sorten, Bio- und Genotypen sein.

- [0069] Je nach Pflanzenarten bzw. Pflanzensorten, deren Standort und Wachstumsbedingungen (Böden, Klima, Vegetationsperiode, Ernährung) können durch die erfindungsgemäße Behandlung auch überadditive ("synergistische") Effekte auftreten. So sind beispielsweise erniedrigte Aufwandmengen und/oder Erweiterungen des Wirkungsspektrums und/oder eine Verstärkung der Wirkung der erfindungsgemäß verwendbaren Stoffe und Mittel, besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte möglich, die über die eigentlich zu erwartenden Effekte hinausgehen.

- [0070] Zu den bevorzugten erfindungsgemäß zu behandelnden transgenen (gentechnologisch erhaltenen) Pflanzen bzw. Pflanzensorten gehören alle Pflanzen, die durch die gentechnologische Modifikation genetisches Material erhalten, welches diesen Pflanzen besondere vorteilhafte wertvolle Eigenschaften ("Traits") verleiht. Beispiele für solche Eigenschaften sind besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte. Weitere und besonders hervorgehobene Beispiele für solche Eigenschaften sind eine erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen tierische und mikrobielle Schädlinge, wie gegenüber Insekten, Milben, pflanzenpathogenen Pilzen, Bakterien und/oder Viren sowie eine erhöhte Toleranz der Pflanzen gegen bestimmte herbizide Wirkstoffe. Als Beispiele transgener Pflanzen werden die wichtigen Kulturpflanzen, wie Getreide (Weizen, Reis), Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle, Raps sowie Obstpflanzen (mit den Früchten Äpfel, Birnen, Zitrusfrüchten und Weintrauben) erwähnt, wobei Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle und Raps besonders hervorgehoben werden. Als Eigenschaften ("Traits") werden besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen Insekten durch in den Pflanzen entstehende Toxine, insbesondere solche, die durch das genetische Material aus *Bacillus Thuringiensis* (z. B. durch die Gene CryIA(a), CryIA(b), CryIA(c), CryIIA, CryIIIA, CryIIIB2, Cry9c, Cry2Ab, Cry3Bb und CryII⁺ sowie deren Kombinationen) in den Pflanzen erzeugt werden (im folgenden "Bt Pflanzen"). Als Eigenschaften ("Traits") werden auch besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr von Pflanzen gegen Pilze, Bakterien und Viren durch Systemische Akquirierte Resistenz (SAR), Systemin, Phytoalexine, Elicitoren sowie Resistenzgene und entsprechend exprimierte Proteine und Toxine. Als Eigenschaften ("Traits") werden weiterhin besonders hervorgehoben die erhöhte Toleranz der Pflanzen gegenüber bestimmten herbiziden Wirkstoffen, beispielsweise Imidazolinonen, Sulfonylharnstoff, Glyphosate oder Phosphinotricin (z. B. "PAT"-Gen). Die jeweils die gewünschten Eigenschaften ("Traits") verleihenden Gene können auch in Kombinationen miteinander in den transgenen Pflanzen vorkommen. Als Beispiele für "Bt Pflanzen" seien Maissorten, Baumwollsorten, Sojasorten und Kartoffelsorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen YIELD GARD® (z. B. Mais, Baumwolle, Soja), KnockOut® (z. B. Mais), StarLink® (z. B. Mais), Bollgard® (Baumwolle), Nucotr® (Baumwolle) und NewLeaf® (Kartoffel) vertrieben werden. Als Beispiele für Herbizidtolerante Pflanzen seien Maissorten, Baumwollsorten und Sojasorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen Roundup Ready® (Toleranz gegen Glyphosate z. B. Mais, Baumwolle, Soja), Liberty Link® (Toleranz gegen Phosphinotricin, z. B. Raps), IMI® (Toleranz gegen Imidazolinone) und STS® (Toleranz gegen Sulfonylharnstoffe z. B. Mais) vertrieben werden. Als Herbizid resistente (konventionell auf Herbizid-Toleranz gezüchtete) Pflanzen seien auch die unter der Bezeichnung Clearfield® vertriebenen Sorten (z. B. Mais) erwähnt. Selbstverständlich gelten diese Aussagen auch für in der Zukunft entwickelte bzw. zukünftig auf den Markt kommende Pflanzensorten mit diesen oder zukünftig entwickelten genetischen Eigenschaften ("Traits").

- [0071] Die aufgeführten Pflanzen können besonders vorteilhaft erfindungsgemäß mit den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) bzw. den erfindungsgemäßen Wirkstoffmischungen behandelt werden. Die bei den Wirkstoffen bzw. Mischungen oben angegebenen Vorzugsbereiche gelten auch für die Behandlung dieser Pflanzen. Besonders hervorgehoben sei die Pflanzenbehandlung mit den in vorliegenden Text speziell aufgeführten Verbindungen bzw. Mischungen.

- [0072] Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe wirken nicht nur gegen Pflanzen-, Hygiene- und Vorratsschädlinge, sondern auch auf dem veterinärmedizinischen Sektor gegen tierische Parasiten (Ektoparasiten) wie Schildkröten, Lederzecken, Räude milben, Laufmilben, Fliegen (stechend und leckend), parasitierende Fliegenlarven, Läuse, Haarlinge, Federlinge und Flöhe. Zu diesen Parasiten gehören:

- Aus der Ordnung der Anoplurida z. B. *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp., *Pediculus* spp., *Plitirus* spp., *Solenopotes* spp.

- Aus der Ordnung der Mallophagida und den Unterordnungen Amblycerina sowie Ischnocerina z. B. *Trimenopon* spp., *Menopon* spp., *Trinoton* spp., *Bovicola* spp., *Werneckiella* spp., *Lepikentron* spp., *Damalina* spp., *Trichodectes* spp., *Felicola* spp.

- Aus der Ordnung Diptera und den Unterordnungen Nematocera sowie Brachycera z. B. *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Culex* spp., *Simulium* spp., *Eusimulium* spp., *Phlebotomus* spp., *Lutzomyia* spp., *Culicoides* spp., *Chrysops* spp., *Hybomitra* spp., *Atylotus* spp., *Tabanus* spp., *Haematopota* spp., *Philipomyia* spp., *Braula* spp., *Musca* spp., *Hydrotaea* spp., *Stomoxys* spp., *Haematobia* spp., *Morelia* spp., *Fannia* spp., *Glossina* spp., *Calliphora* spp., *Lucilia* spp., *Chrysomya* spp., *Wohlfahrtia* spp., *Sarcophaga* spp., *Oestrus* spp., *Hypoderma* spp., *Gasterophilus* spp., *Hippobosca* spp., *Lipoptena* spp., *Melophagus* spp.

- Aus der Ordnung der Siphonaptera z. B. *Pulex* spp., *Ctenocephalides* spp., *Xenopsylla* spp., *Ceratophyllus* spp.

- Aus der Ordnung der Heteroptera z. B. *Cimex* spp., *Triatoma* spp., *Rhodnius* spp., *Panstrongylus* spp.

- Aus der Ordnung der Blattaria z. B. *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Blattella germanica*, *Supella* spp.

- Aus der Unterklasse der Acaria (Acarida) und den Ordnungen der Meta- sowie Mesostigmata z. B. *Argas* spp., *Ornithodoros* spp., *Otobius* spp., *Ixodes* spp., *Amblyomma* spp., *Boophilus* spp., *Dermacentor* spp., *Haemophysalis* spp., *Hyalomma* spp., *Rhipicephalus* spp., *Dermanyssus* spp., *Railletia* spp., *Pneumonyssus* spp., *Sternostoma* spp., *Varroa* spp.

- Aus der Ordnung der Actiniedida (Prostigmata) und Acaridida (Astigmata) z. B. *Acarapis* spp., *Cheyletiella* spp., *Ornith-*

DE 101 35 551 A 1

[0073] Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe der Formel (I) eignen sich auch zur Bekämpfung von Arthropoden, die landwirtschaftliche Nutztiere, wie z. B. Rinder, Schafe, Ziegen, Pferde, Schweine, Esel, Kamele, Büffel, Kaninchen, Hühner, Puten, Enten, Gänse, Bienen, sonstige Haustiere wie z. B. Hunde, Katzen, Stubenvögel, Aquarienfische sowie sogenannte Versuchstiere, wie z. B. Hamster, Meerschweinchen, Ratten und Mäuse befallen. Durch die Bekämpfung dieser Arthropoden sollen Todesfälle und Leistungsminderungen (bei Fleisch, Milch, Wolle, Häuten, Eiern, Honig usw.) vermindert werden, so dass durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffe eine wirtschaftlichere und einfachere Tierhaltung möglich ist.

[0074] Die Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geschieht im Veterinärsektor in bekannter Weise durch enterale Verabreichung in Form von beispielsweise Tabletten, Kapseln, Tränken, Drenchen, Granulaten, Pasten, Boli, des feed-through-Verfahrens, von Zäpfchen, durch parenterale Verabreichung, wie zum Beispiel durch Injektionen (intramuskulär, subcutan, intravenös, intraperitoneal u. a.), Implantate, durch nasale Applikation, durch dermale Anwendung in Form beispielsweise des Tauchens oder Badens (Dippen), Sprühens (Spray), Aufgießens (Pour-on und Spot-on), des Wuschens, des Einpuderns sowie mit Hilfe von wirkstoffhaltigen Formkörpern, wie Halsbändern, Ohrmarken, Schwanzmarken, Gliedmaßenbändern, Halftern, Markierungsvorrichtungen usw.

Form beispielsweise des Tauchens oder Badens (z. B. in Form von Formkörpern, wie Formulierungen, des Einpuderns sowie mit Hilfe von wirkstoffhaltigen Formkörpern, wie Formulierungen, Marken, Gliedmaßenbändern, Halftern, Markierungsvorrichtungen usw. [0075] Bei der Anwendung für Vieh, Geflügel, Haustiere etc. kann man die Wirkstoffe der Formel (I) als Formulierung (beispielsweise Pulver, Emulsionen, fließfähige Mittel), die die Wirkstoffe in einer Menge von 1 bis 80 Gew.-% enthalten, direkt oder nach 100 bis 10 000-facher Verdünnung anwenden oder sie als chemisches Bad verwenden, so dass die erfindungsgemäßen Verbindungen eine hohe insektizide Wirkung gegen

[0076] Außerdem wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen Verbindungen eine hohe insektizide Wirkung gegen (beispielsweise Pulver, Emulsionen, fließfähige Mittel), die die Wirkstoffe in einer Verdünnung anwenden oder sie als chemisches Bad verwenden, halten, direkt oder nach 100 bis 10 000-facher Verdünnung anwenden oder sie als chemisches Bad verwenden.

[0076] Außerdem wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen Verfahren
Insekten zeigen, die technische Materialien zerstören.
[0077] Beispielhaft und vorzugsweise – ohne jedoch zu limitieren – seien die folgenden Insekten genannt:
Käfer wie *Hylotrupes bajulus*, *Chlorophorus pilosus*, *Anobium punctatum*, *Xestobium rufovillosum*, *Ptilinus pecticornis*,
Dendrobium pertinex, *Ernobius mollis*, *Priobium carpinum*, *Lyctus brunneus*, *Lyctus planicollis*, *Lyctus* 25
linearis, *Lyctus pubescens*, *Trogoscyon aequalis*, *Minthes rugicollis*, *Xyleborus spec.*, *Tryptodendron spec.*, *Apathe mona-*
chus, *Bostrychus capucinus*, *Heterobostrychus brunneus*, *Sinoxylon spec.*, *Dinoderus minutus*.
Hautflügler wie *Sirex juvencus*, *Urocerus gigas*, *Urocerus gigas taignus*, *Urocerus augur*.
Termiten wie *Kaloterms flavicollis*, *Cryptoterms brevis*, *Heterotermes indicola*, *Reticulitermes flavipes*, *Reticuliter-* 30
mes santoniensis, *Reticulitermes lucifugus*, *Mastoterms darwiniensis*, *Zootermopsis nevadensis*, *Coptotermes formosa-*
nus.
Wie *Leptisina saccharina*.
Der vorstehend beschriebene Zusammenhang zwischen den Insekten und den Holzverarbeitungsprodukten und

Reutenschwänze wie *Lepisma saccharina*.

[0078] Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nicht-lebende Materialien zu verstehen, wie vorzugsweise Kunststoffe, Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz, Holzverarbeitungsprodukte und Anstrichmittel.

[0079] Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei dem vor Insektenbefall zu schützenden Holzverarbeitungsprodukt um ein Holzverarbeitungsprodukt, welches durch das erfindungsgemäße Mittel bzw. dieses enthaltene Wirkstoffe geschützt werden kann.

[0079] Ganz besonders bevorzugt sind Holzverarbeitungsprodukte.

[0080] Unter Holz und Holzverarbeitungsprodukten, welche durch das erfindungsgemäße Verfahren geschützt werden kann, ist beispielhaft zu verstehen: Mischungen geschüttet werden kann, ist beispielhaft zu verstehen: Holzfahrzeuge, Kisten, Paletten, Container, Telefontasten, Holzverkleidungen, Brückenteile, Bootsstege, Holzplatten, Tischlerarbeiten oder Holzprodukte, die ganz allgemein beim Hausbau oder in der Bautischlerei Verwendung finden.

[0081] Die Wirkstoffe können als solche, in Form von Konzentraten oder allgemein üblichen Formulierungen wie Pulvern, Suspensionen oder Pasten angewendet werden.

[0082] Die Wirkstoffe können als solche, in Form von Konzentraten oder allgemein üblichen Formulierungen wie Pulvern, Suspensionen oder Pasten angewendet werden.

[0081] Die Wirkstoffe können als solche, in Form von Konzentraten oder allgemein üblichen
ver, Granulate, Lösungen, Suspensionen, Emulsionen oder Pasten angewendet werden, z. B. durch Vermischen
[0082] Die genannten Formulierungen können in an sich bekannter Weise hergestellt werden, z. B. durch Vermischen
der Wirkstoffe mit mindestens einem Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgator, Dispergier- und/oder Binde- oder
Fixiermittels, Wasser-Repellent, gegebenenfalls Sikkative und UV-Stabilisatoren und gegebenenfalls Farbstoffen und
sowie weiteren Verarbeitungshilfsmitteln.

[0082] Die gemäß der Wirkstoffe mit mindestens einem Lösungs- oder Dispersionsmittel, gegebenenfalls Sikkative und UV-Stabilisatoren und ggf. Fixiermitteln, Wasser-Repellent, gegebenenfalls Sikkative und UV-Stabilisatoren und Pigmenten sowie weiteren Verarbeitungshilfsmitteln.
[0083] Die zum Schutz von Holz und Holzwerkstoffen verwendeten insektiziden Mittel oder Konzentrate enthalten den erfindungsgemäßen Wirkstoff in einer Konzentration von 0,0001 bis 95 Gew.-%, insbesondere 0,001 bis 60 Gew.-%.
[0084] Die Menge des eingesetzten Mittels bzw. Konzentrates ist von der Art und dem Vorkommen der Insekten und von dem Medium abhängig. Die optimale Einsatzmenge kann bei der Anwendung jeweils durch Testreihen ermittelt werden.

Im allgemeinen ist es jedoch ausreichend 0,0001 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 10 Gew.-%, des Wirkstoffs, bezogen auf das schützende Material, einzusetzen.

Dieses Erfindungskonzentrat dient ein organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch als Trägermedium für die Formulierung eines Pestizids zur Bekämpfung von Insekten.

[0085] Als Lösungs- und/oder Verdünnungsmittel dient ein organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein öliges oder öartiges schwer flüchtiges organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder Wasser und gegebenenfalls einen Emulgator und/oder Netzmittel.

[0086] Als organisch-chemische Lösungsmittel werden vorzugsweise ölige oder öltartige Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, eingesetzt. Als derartige schwerflüchtige, wasserunlösliche, ölige und öltartige Lösungsmittel werden entsprechende Mineralöle oder deren Aromatenfraktionen oder mineralölhaltige Lösungsmittelgemische, vorzugsweise Testbenzin, Petroleum und/oder Alkylbenzol verwendet.

[0087] Vorteilhaft gelangen Mineralöle mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Testbenzin mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Spindelöl mit einem Siedebereich von 250 bis 350°C, Petroleum bzw. Aromaten vom Siedebereich von 160 bis 280°C, Terpentinöl und dgl. zum Einsatz.

[0088] In einer bevorzugten Ausführungsform werden flüssige aliphatische Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 180 bis 210°C oder hochsiedende Gemische von aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Spindelöl mit einem Siedebereich von 160 bis 280°C, Terpentinöl und dgl. zum Einsatz.

nem Siedebereich von 180 bis 220°C und/oder Spindeöl und/oder Monochlornaphthalin, vorzugsweise α -Monochlornaphthalin, verwendet.

- [0089] Die organischen schwerflüchtigen öligen oder ölartigen Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, können teilweise durch leicht oder mittelflüchtige organisch-chemische Lösungsmittel ersetzt werden, mit der Maßgabe, dass das Lösungsmittelgemisch ebenfalls eine Verdunstungszahl über 35 und einen Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, aufweist und dass das Insektizid-Fungizid-Gemisch in diesem Lösungsmittelgemisch löslich oder emulgierbar ist.
- [0090] Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Teil des organisch-chemischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisches oder ein aliphatisches polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch ersetzt. Vorzugsweise gelangen Hydroxyl- und/oder Ester- und/oder Ethergruppen enthaltende aliphatische organisch-chemische Lösungsmittel wie beispielsweise Glycolether, Ester oder dgl. zur Anwendung.
- [0091] Als organisch-chemische Bindemittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung die an sich bekannten wasserverdünnbaren und/oder in den eingesetzten organisch-chemischen Lösungsmitteln löslichen oder dispergier- bzw. emulgierbaren Kunstharze und/oder bindende trocknende Öle, insbesondere Bindemittel bestehend aus oder enthaltend ein Acrylharz, ein Vinylharz, z. B. Polyvinylacetat, Polyesterharz, Polykondensations- oder Polyadditionsharz, Polyurethanharz, Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz, Phenolharz, Kohlenwasserstoffharz wie Inden-Cumaronharz, Silikonharz, trocknende pflanzliche und/oder trocknende Öle und/oder physikalisch trocknende Bindemittel auf der Basis eines Natur- und/oder Kunstharzes verwendet.
- [0092] Das als Bindemittel verwendete Kunstharz kann in Form einer Emulsion, Dispersion oder Lösung, eingesetzt werden. Als Bindemittel können auch Bitumen oder bituminöse Substanzen bis zu 10 Gew.-%, verwendet werden. Zusätzlich können an sich bekannte Farbstoffe, Pigmente, wasserabweisende Mittel, Geruchskorrigentien und Inhibitoren bzw. Korrosionsschutzmittel und dgl. eingesetzt werden.
- [0093] Bevorzugt ist gemäß der Erfindung als organisch-chemische Bindemittel mindestens ein Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz und/oder ein trocknendes pflanzliches Öl im Mittel oder im Konzentrat enthalten. Bevorzugt werden gemäß der Erfindung Alkydharze mit einem Ölgehalt von mehr als 45 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 68 Gew.-%, verwendet.
- [0094] Das erwähnte Bindemittel kann ganz oder teilweise durch ein Fixierungsmittel(gemisch) oder ein Weichmacher(gemisch) ersetzt werden. Diese Zusätze sollen einer Verflüchtigung der Wirkstoffe sowie einer Kristallisation bzw. Ausfällen vorbeugen. Vorzugsweise ersetzen sie 0,01 bis 30% des Bindemittels (bezogen auf 100% des eingesetzten Bindemittels).
- [0095] Die Weichmacher stammen aus den chemischen Klassen der Phthalsäureester wie Dibutyl-, Dioctyl- oder Benzylbutylphthalat, Phosphorsäureester wie Tributylphosphat, Adipinsäureester wie Di-(2-ethylhexyl)-adipat, Stearate wie Butylstearat oder Amylstearat, Oleate wie Butyloleat, Glycerinether oder höhermolekulare Glykolether, Glycerinester sowie p-Toluolsulfonsäureester.
- [0096] Fixierungsmittel basieren chemisch auf Polyvinylalkylethern wie z. B. Polyvinylmethylether oder Ketonen wie Benzophenon, Ethylenbenzophenon.
- [0097] Als Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel kommt insbesondere auch Wasser in Frage, gegebenenfalls in Mischung mit einem oder mehreren der oben genannten organisch-chemischen Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgatoren und Dispergatoren.
- [0098] Ein besonders effektiver Holzschutz wird durch großtechnische Imprägnierverfahren, z. B. Vakuum, Doppelvakuum oder Druckverfahren, erzielt.
- [0099] Die anwendungsfertigen Mittel können gegebenenfalls noch weitere Insektizide und gegebenenfalls noch ein oder mehrere Fungizide enthalten.
- [0100] Als zusätzliche Zumischpartner kommen vorzugsweise die in der WO 94/29 268 genannten Insektizide und Fungizide in Frage. Die in diesem Dokument genannten Verbindungen sind ausdrücklicher Bestandteil der vorliegenden Anmeldung.
- [0101] Als ganz besonders bevorzugte Zumischpartner können Insektizide, wie Chlorpyrifos, Phoxim, Silafluosin, Alphamethrin, Cyfluthrin, Cypermethrin, Deltamethrin, Permethrin, Imidacloprid, NI-25, Flufenoxuron, Hexafluorin, Transluthrin, Thiacloprid, Methoxyphenoxid und Triflurion, sowie Fungizide wie Epoxyconazole, Hexaconazole, Azaconazole, Propiconazole, Tebuconazole, Cyproconazole, Metconazole, Imazalil, Dichlorfluanid, Tolyfluanid, 3-Iod-2-propinyl-butylcarbamate, N-Octyl-isothiazolin-3-on und 4,5-Dichlor-N-octylisothiazolin-3-on, sein.
- [0102] Zugleich können die erfindungsgemäßen Verbindungen zum Schutz vor Bewuchs von Gegenständen, insbesondere von Schiffskörpern, Sieben, Netzen, Bauwerken, Kaianlagen und Signalanlagen, welche mit See- oder Brackwasser in Verbindung kommen, eingesetzt werden.
- [0103] Bewuchs durch sessile Oligochaeten, wie Kalkröhrenwürmer sowie durch Muscheln und Arten der Gruppe Lepadomorpha (Entenmuscheln), wie verschiedene Lepas- und Scalpellum-Arten, oder durch Arten der Gruppe Balanomorpha (Seepocken), wie Balanus- oder Pollicipes-Species, erhöht den Reibungswiderstand von Schiffen und führt in der Folge durch erhöhten Energieverbrauch und darüber hinaus durch häufige Trockendockaufenthalte zu einer deutlichen Steigerung der Betriebskosten.
- [0104] Neben dem Bewuchs durch Algen, beispielsweise Ectocarpus sp. und Ceramium sp., kommt insbesondere dem Bewuchs durch sessile Entomostraken-Gruppen, welche unter dem Namen Cirripedia (Rankenflußkrebse) zusammengefaßt werden, besondere Bedeutung zu.
- [0105] Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass die erfindungsgemäßen Verbindungen allein oder in Kombination mit anderen Wirkstoffen, eine hervorragende Antifouling (Antibewuchs)-Wirkung aufweisen.
- [0106] Durch Einsatz von erfindungsgemäßen Verbindungen allein oder in Kombination mit anderen Wirkstoffen, kann auf den Einsatz von Schwermetallen wie z. B. in Bis-(trialkylzinn)-sulfiden, Tri-n-butylzinnlaurat, Tri-n-butylzinchlorid, Kupfer(I)-oxid, Triethylzinchlorid, Tri-n-butyl(2-phenyl-4-chlorphenoxy)-zinn, Tributylzinnoxid, Molybdä-

disulfid, Antimonoxid, polymerem Butyltitanat, Phenyl-(bispyridin)-wismutchlorid, Tri-n-butylzinnfluorid, Manganethylenbisthiocarbamat, Zinkdimethyldithiocarbamat, Zinkethylenbisthiocarbamat, Zink- und Kupfersalze von 2-Pyridinthiol-1-oxid, Bisdimethyldithiocarbamoylzinkethylenbisthiocarbamat, Zinkoxid, Kupfer(I)-ethylen-bisdithiocarbamat, Kupferthiocyanat, Kupfernaphthenat und Tributylzinnhalogeniden verzichtet werden oder die Konzentration dieser Verbindungen entscheidend reduziert werden.

[0107] Die anwendungsfertigen Antifoulingfarben können gegebenenfalls noch andere Wirkstoffe, vorzugsweise Algizide, Fungizide, Herbizide, Molluskizide bzw. andere Antifouling-Wirkstoffe enthalten.

[0108] Als Kombinationspartner für die erfindungsgemäßen Antifouling-Mittel eignen sich vorzugsweise: Algizide wie 2-tert.-Butylamino-4-cyclopropylamino-6-methylthio-1,3,5-triazin, Dichlorophen, Diuron, Endothal, Fentinacetat, Isoproturon, Methabenzthiazuron, Oxyfluorfen, Quinoclamine und Terbutryn;

Fungizide wie Benzo[b]thiophencarbonsäurecyclohexylamid-S,S-dioxid, Dichlofluanid, Fluorfolpet, 3-Iod-2-propinyl-butylcarbammat, Tolyfluanid und Azole wie Azaconazole, Cyproconazole, Epoxyconazole, Hexaconazole, Metconazole, Propiconazole und Tebuconazole;

Molluskizide wie Fentinacetat, Metalddehyd, Methiocarb, Niclosamid, Thiodicarb und Trimethacarb;

oder herkömmliche Antifouling-Wirkstoffe wie 4,5-Dichlor-2-octyl-4-isothiazolin-3-on, Diiodmethylparatrylsulfon, 2-(N,N-Dimethylthiocarbamoylthio)-5-nitrothiazyl, Kalium-, Kupfer-, Natrium- und Zinksalze von 2-Pyridinthiol-1-oxid, Pyridin-triphenylboran, Tetraabutyldistannoxan, 2,3,5,6-Tetrachlor-4-(methylsulfonyl)-pyridin, 2,4,5,6-Tetrachloroisophthalonitril, Tetramethylthiuramdisulfid und 2,4,6-Trichlorphenylmaleinimid.

[0109] Die verwendeten Antifouling-Mittel enthalten die erfindungsgemäßen Wirkstoff der erfindungsgemäßen Verbindungen in einer Konzentration von 0,001 bis 50 Gew.-%, insbesondere von 0,01 bis 20 Gew.-%.

[0110] Die erfindungsgemäßen Antifouling-Mittel enthalten des weiteren die üblichen Bestandteile wie z. B. in Ungerer, Chem. Ind. 1985, 37, 730-732 und Williams, Antifouling Marine Coatings, Noyes, Park Ridge, 1973 beschrieben.

[0111] Antifouling-Anstrichmittel enthalten neben den algiziden, fungiziden, molluskiziden und erfindungsgemäßen insektiziden Wirkstoffen insbesondere Bindemittel.

[0112] Beispiele für anerkannte Bindemittel sind Polyvinylchlorid in einem Lösungsmittelsystem, chlorierter Kautschuk in einem Lösungsmittelsystem, Acrylharze in einem Lösungsmittelsystem insbesondere in einem wässrigen System, Vinylchlorid/Vinylacetat-Copolymersysteme in Form wässriger Dispersionen oder in Form von organischen Lösungsmittelsystemen, Butadien/Styrol/Acrylnitril-Kautschuke, trocknende Öle, wie Leinsamenöl, Harzester oder modifizierte Harzharze in Kombination mit Teer oder Bitumina, Asphalt sowie Epoxyverbindungen, geringe Mengen Chlorkautschuk, chloriertes Polypropylen und Vinylharze.

[0113] Gegebenenfalls enthalten Anstrichmittel auch anorganische Pigmente, organische Pigmente oder Farbstoffe, welche vorzugsweise in Seewasser unlöslich sind. Ferner können Anstrichmittel Materialien, wie Kolophonium enthalten, um eine gesteuerte Freisetzung der Wirkstoffe zu ermöglichen. Die Anstriche können ferner Weichmacher, die rheologischen Eigenschaften beeinflussende Modifizierungsmittel sowie andere herkömmliche Bestandteile enthalten. Auch in Self-Polishing-Antifouling-Systemen können die erfindungsgemäßen Verbindungen oder die oben genannten Mischungen eingearbeitet werden.

[0114] Die Wirkstoffe eignen sich auch zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere von Insekten, Spinnentieren und Milben, die in geschlossenen Räumen, wie beispielsweise Wohnungen, Fabrikhallen, Büros, Fahrzeugkabinen u. ä. vorkommen. Sie können zur Bekämpfung dieser Schädlinge allein oder in Kombination mit anderen Wirk- und Hilfsstoffen in Haushaltsinsektizid-Produkten verwendet werden. Sie sind gegen sensible und resistente Arten sowie gegen alle Entwicklungsstadien wirksam. Zu diesen Schädlingen gehören:

Aus der Ordnung der Scorpionidea z. B. *Buthus occitanus*.

Aus der Ordnung der Acarina z. B. *Argas persicus*, *Argas reflexus*, *Bryobia* spp., *Dermanyssus gallinae*, *Glyciphagus domesticus*, *Ornithodoros moubat*, *Rhipicephalus sanguineus*, *Trombicula alfreddugesi*, *Neutrombicula autumnalis*, *Dermatophagoides pteronissinus*, *Dermatophagoides forinae*.

Aus der Ordnung der Araneae z. B. *Aviculariidae*, *Araneidae*.

Aus der Ordnung der Opiliones z. B. *Pseudoscorpiones chelifer*, *Pseudoscorpiones cheiridium*, *Opiliones phalangium*.

Aus der Ordnung der Isopoda z. B. *Oniscus asellus*, *Porcellio scaber*.

Aus der Ordnung der Diplopoda z. B. *Blaniulus guttulatus*, *Polydesmus* spp.

Aus der Ordnung der Chilopoda z. B. *Geophilus* spp.

Aus der Ordnung der Zygentoma z. B. *Ctenolepisma* spp., *Lepisma saccharina*, *Lepismodes inquilinus*.

Aus der Ordnung der Blattaria z. B. *Blatta orientalis*, *Blattella germanica*, *Blattella asahinai*, *Leucophaea maderae*, *Pan-chloria* spp., *Parcoblatta* spp., *Periplaneta australasiae*, *Periplaneta americana*, *Periplaneta brunnea*, *Periplaneta fuliginosa*, *Supella longipalpa*.

Aus der Ordnung der Saltatoria z. B. *Acheta domesticus*.

Aus der Ordnung der Dermaptera z. B. *Forficula auricularia*.

Aus der Ordnung der Isoptera z. B. *Kaloterms* spp., *Reticulitermes* spp.

Aus der Ordnung der Psocoptera z. B. *Lepinatus* spp., *Liposcelis* spp.

Aus der Ordnung der Coleoptera z. B. *Anthrenus* spp., *Attagenus* spp., *Dermestes* spp., *Latheticus oryzae*, *Necrobia* spp., *Ptinus* spp., *Rhizophora dominica*, *Sitophilus granarius*, *Sitophilus oryzae*, *Sitophilus zeamais*, *Stegobium paniceum*.

Aus der Ordnung der Diptera z. B. *Aedes aegypti*, *Aedes albopictus*, *Aedes taeniorhynchus*, *Anopheles* spp., *Calliphora erythrocephala*, *Chrysosoma pluvialis*, *Culex quinquefasciatus*, *Culex pipiens*, *Culex tarsalis*, *Drosophila* spp., *Fannia canicularis*, *Musca domestica*, *Phlebotomus* spp., *Sarcophaga carnaria*, *Simulium* spp., *Stomoxys calcitrans*, *Tipula paludosa*.

Aus der Ordnung der Lepidoptera z. B. *Achroia grisella*, *Galleria mellonella*, *Plodia interpunctella*, *Tinea cloacella*, *Tineola bisselliella*.

Aus der Ordnung der Siphonaptera z. B. *Ctenocephalides canis*, *Ctenocephalides felis*, *Pulex irritans*, *Tunga penetrans*, *Xenopsylla cheopis*.

Aus der Ordnung der Hymenoptera z. B. *Camponotus herculeanus*, *Lasius fuliginosus*, *Lasius niger*, *Lasius umbratus*, *Monomorium pharaonis*, *Paravespula* spp., *Tetramorium caespitum*.

Aus der Ordnung der Anoplura z. B. *Pediculus humanus capitis*, *Pediculus humanus corporis*, *Phthirus pubis*.

Aus der Ordnung der Heteroptera z. B. *Cimex hemipterus*, *Cimex lectularius*, *Rhodinus prolixus*, *Triatoma infestans*. [10115]

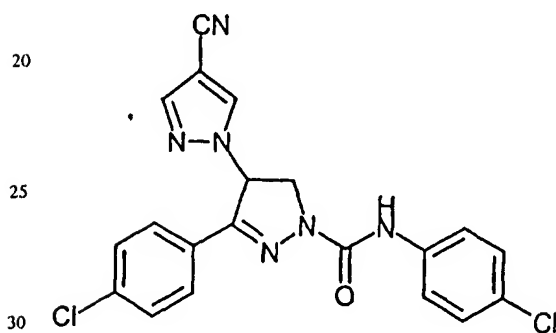
5 [0115] Die Anwendung im Bereich der Haushaltsinsektizide erfolgt allein oder in Kombination mit anderen geeigneten Wirkstoffen wie Phosphorsäureestern, Carbamaten, Pyrethroiden, Wachstumsregulatoren oder Wirkstoffen aus anderen bekannten Insektizidklassen.

10 **[0116]** Die Anwendung erfolgt in Aerosolen, drucklosen Sprühmitteln, z. B. Pump- und Zerstäubersprays, Nebelautomaten, Foggern, Schäumen, Gelen, Verdampferprodukten mit Verdampferplättchen aus Cellulose oder Kunststoff, Flüssigverdampfern, Gel- und Membranverdampfern, propellergetriebenen Verdampfern, energielosen bzw. passiven Verdampfungssystemen, Mottenpapieren, Mottensäcken und Mottengelen, als Granulate oder Stäube, in Streukörnern oder Köderstationen.

[0117] Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Stoffe geht aus den folgenden Beispielen hervor.

Herstellungsbeispiele

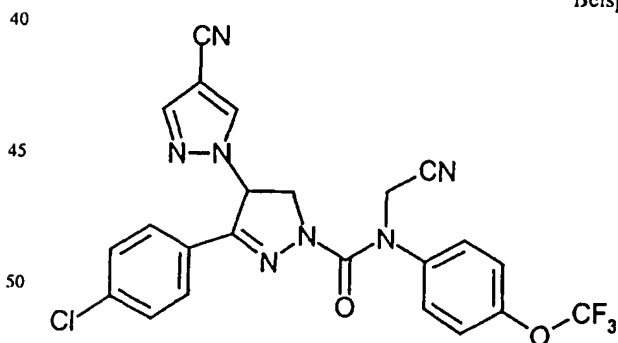
Beispiel 1



[0118] Zu einer Mischung aus 1,1 g (4,1 mMol) 3-(4-Chlorphenyl)-4-(4-cyanpyrazol-1-yl)-4,5-dihydro-1H-pyrazol (Bsp. II-1), 0,1 ml Triethylamin und 80 ml Methyl-tert.-butylether gibt man bei 70°C 0,63 g (4,1 mMol) 4-Chlorphenylisocyanat. Man rührt das Gemisch 15 Minuten bei 70°C nach und lässt es dann langsam auf Raumtemperatur abkühlen. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt und mit etwas Methyl-tert.-butylether nachgewaschen.

[0119] Man erhält 1,4 g (80% der Theorie) 3-(4-Chlorphenyl)-4-(4-cyanpyrazol-1-yl)-4,5-dihydro-1-pyrazolcarbon-säure-4-chloranilid mit dem logP (pH2) = 3,64.

Beispiel 2

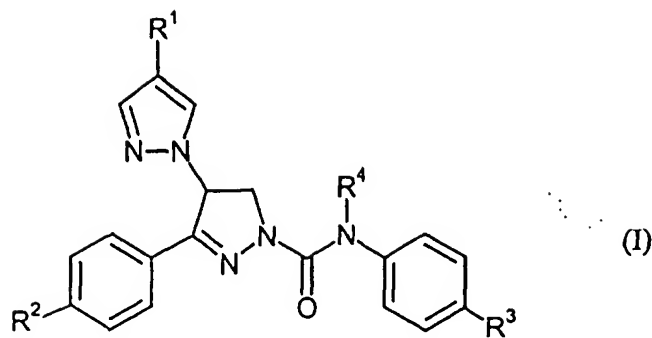


[0120] Zu einer Suspension von 0,2 g (5 mMol) Natriumhydrid (60%ig in Mineralöl) in 20 ml Tetrahydrofuran gibt man bei 0°C 2,4 g 3-(4-Chlorphenyl)-4-(4-cyanpyrazol-1-yl)-4,5-dihydro-1-pyrazolcarbonsäure-4-trifluormethoxyanilid (5 mMol) und dann 1,2 g (10 mMol) Bromacetoniitril. Das Gemisch wird 18 Stunden unter Rückfluss erhitzt und dann im Vakuum eingedampft. Den Rückstand versetzt man mit 50 ml Wasser und extrahiert das Reaktionsprodukt mit Essigsäureethylether. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingedampft. Den Rückstand reinigt man durch präparative HPLC.

60 [0121] Man erhält 0,15 g (6% der Theorie) 3-(4-Chlorphenyl)-4-(cyanpyrazol-1-yl)-4,5-dihydro-1-pyrazolcarbon-
säure-(N-cyanmethyl)-trifluormethoxyanilid mit dem logP (pH2) = 3,68.

[0122] Analog den Beispielen 1 und 2 bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung werden die in der folgenden Tabelle 1 angegebenen Verbindungen der Formel (I) erhalten:

Tabelle 1



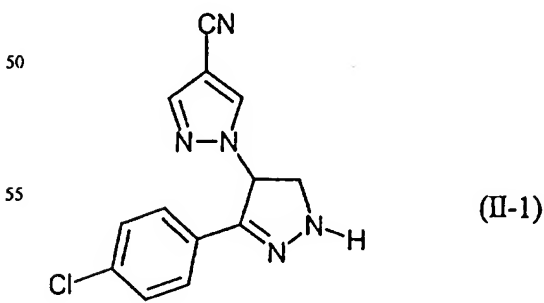
Bsp.Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	logP (pH2)
3	CN	Cl	OCF ₃	H	3,91
4	CN	Cl	CF ₃	H	3,86
5	CN	Cl	SCF ₃	H	4,27
6	CN	Cl	OCF ₃	COOCH ₃	3,82
7	CN	Cl	OCF ₃	COOC ₂ H ₅	4,06
8	CN	Cl	OCF ₃	COOC ₄ H ₉ -t.	4,84
9	CN	Br	OCF ₃	H	4,00
10	CN	Br	SCF ₃	H	4,35
11	CN	Br	SO ₂ CF ₃	H	3,88
12	CN	Cl	SOCF ₃	H	3,28
13	CN	I	OCF ₃	H	4,12
14	CN	I	SCF ₃	H	4,48
15	CN	SCF ₃	OCF ₃	H	4,39
16	CN	SCF ₃	SCF ₃	H	4,73
17	COOCH ₃	Cl	OCF ₃	H	3,95
18	CN	Cl	SO ₂ CF ₃	H	3,78

BEST AVAILABLE COPY

Bsp.Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	logP (pH2)
19	CON(CH ₃) ₂	Cl	OCF ₃	H	3,27
20	CONHCH ₃	Cl	OCF ₃	H	3,07
21	CONHCH ₃	Cl	SCF ₃	H	3,39
22	CONHCH ₃	Cl	SO ₂ CF ₃	H	3,00
23	CONH ₂	Cl	OCF ₃	H	2,94
24	CONH ₂	Cl	SCF ₃	H	3,24
25	CONH ₂	Cl	SO ₂ CF ₃	H	2,94
26	CON(CH ₃) ₂	Cl	SCF ₃	H	3,27
27	CON(CH ₃) ₂	Cl	SO ₂ CF ₃	H	3,27
28	CN	Cl	Br	H	3,73
29	CN	Cl	CN	H	3,00
30	CN	Cl	I	H	3,90
31	COOCH ₃	Cl	SCF ₃	H	
32	COOCH ₃	Cl	SO ₂ CF ₃	H	
33	COOC ₂ H ₅	Cl	OCF ₃	H	
34	COOCH ₃	Br	OCF ₃	H	
35	CSNH ₂	Cl	OCF ₃	H	
36	CN	Br	Br	H	
37	CN	Br	I	H	

Herstellung der Ausgangsprodukte der Formel (II)

Beispiel (II-1)



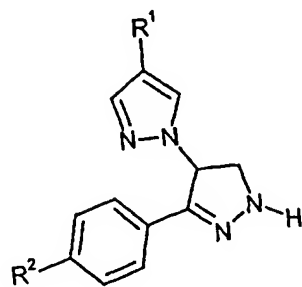
[0123] Zu einer Lösung von 5 g (0,02 Mol) 2-(4-Cyanpyrazol-1-yl)-4'-chloracetophenon (Bsp. V-1) in 50 ml Methylenchlorid gibt man bei Raumtemperatur 2,16 g (0,021 Mol) Bis-dimethylaminomethan und erhitzt die Mischung 18 Stunden unter Rückfluss. Dann destilliert man das Lösungsmittel im Vakuum ab und löst den Rückstand in 50 ml Ethanol. Nach Zugabe von 1,13 g (0,0226 Mol) Hydrazinhydrat wird das Reaktionsgemisch 3 Stunden bei 30°C geführt. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt, mit etwas kaltem Ethanol und mit Wasser nachgewaschen.

[0124] Man erhält 3,3 g (61% der Theorie) 3-(4-Chlorphenyl)-4-(4-cyanpyrazol-1-yl)-4,5-dihydro-1H-pyrazol mit dem logP (pH2) = 2,11.

[0125] Analog Beispiel (II-1) bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung werden die in der folgenden Ta-

beile 2 angegebenen Verbindungen der Formel (II) erhalten:

Tabelle 2

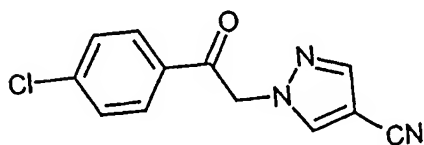


(II)

Bsp.Nr.	R ¹	R ²	logP (pH2)
II-2	CN	Br	2,20
II-3	CN	I	2,33
II-4	CN	SCF ₃	2,78
II-5	COOCH ₃	Cl	2,13
II-6	CON(CH ₃) ₂	Cl	1,54
II-7	CONHCH ₃	Cl	1,38
II-8	CONH ₂	Cl	1,28
II-9	COOC ₂ H ₅	Cl	
II-10	COOCH ₃	Br	
II-11	CSNH ₂	Cl	

Herstellung der Vorprodukte der Formel (V)

Beispiel (V-1)

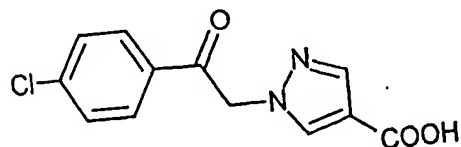


(V-1)

[0126] Eine Mischung aus 9,3 g (0,04 Mol) 2-Brom-4'-chloracetophenon, 3,9 g (0,042 Mol) 4-Cyanpyrazol (Herstellung s. JP H59-196868), 6,1 g (0,044 Mol) Kaliumcarbonat und 50 ml Acetonitril wird für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann gibt man ca. 200 ml Wasser zum Reaktionsgemisch, saugt das ausgefallene Produkt ab und wäscht es mit Wasser nach. Man erhält 9,5 g (97% der Theorie) 2-(4-Cyanpyrazol-1-yl)-4'-chloracetophenon mit dem logP (pH2) = 2,20.

Beispiel (V-2)

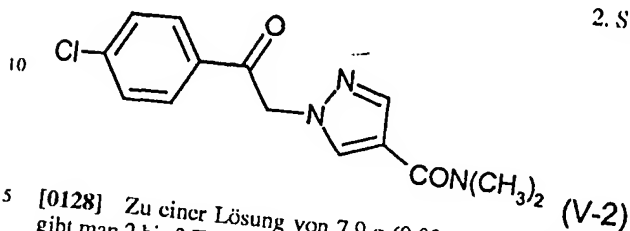
1. Stufe



(Vc-1)

[0127] Eine Mischung aus 15 g (0,061 Mol) 2-(4-Cyanpyrazol-1-yl)-4'-chloracetophenon, 50 ml konzentrierter Salzsäure und 50 ml Essigsäure wird 5 Stunden unter Rückfluss gekocht. Dann verdünnt man das Reaktionsgemisch mit Wasser, saugt das ausgefallene Produkt ab und wäscht mit Wasser nach. Man erhält 14,4 g (89% der Theorie) 1-(4-Chlorphenacyl)-pyrazol-4-carbonsäure mit dem $\log P$ (pH2) = 1,67.

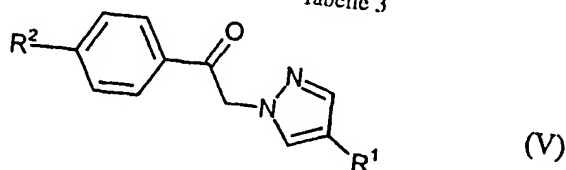
2. Stufe



[0128] Zu einer Lösung von 7,9 g (0,03 Mol) 1-(4-Chlorphenacyl)-pyrazol-4-carbonsäure in 50 ml Methylenchlorid gibt man 2 bis 3 Tropfen Dimethylformamid und dann 6 g (0,05 Mol) Thionylchlorid. Die Mischung wird 3 Stunden unter Rückfluss gekocht und dann im Vakuum eingedampft. Den Rückstand löst man in 30 ml Tetrahydrofuran und tropft diese Lösung in 30 ml Dimethylamin-Lösung (40% in Wasser). Man rührt 2 Stunden bei Raumtemperatur nach und dampft dann das Lösungsmittel im Vakuum ab. Den Rückstand versetzt man mit 100 ml Wasser und extrahiert mit Essigsäureethylester. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingedampft. Man erhält 2,8 g (32% der Theorie) 1-(4-Chlorphenacyl)-pyrazol-4-carbonsäuredimethylamid mit dem $\log P$ (pH2) = 1,62.

[0129] Analog den Beispielen (V-1) und (V-2) bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung werden die in der folgenden Tabelle 3 angegebenen Verbindungen der Formel (V) erhalten:

Tabelle 3



Beisp.Nr.	R ¹	R ²	$\log P$ (pH2)
V-3	CN	Br	2,31
V-4	CN	I	2,47
V-5	CN	SCF ₃	2,91
V-6	COOCH ₃	Cl	2,20
V-7	CONHCH ₃	Cl	1,44
V-8	CONH ₂	Cl	1,33
V-9	COOC ₂ H ₅	Cl	
V-10	COOCH ₃	Br	
V-11	CSNH ₂	Cl	

[0130] Die Bestimmung der in den voranstehenden Tabellen und Herstellungsbeispielen angegebenen $\log P$ -Werte erfolgt gemäß EEC-Directive 79/831 Annex V.A8 durch HPLC (High Performance Liquid Chromatography) an einer Phasenumkehrsäule (C 18). Temperatur: 43°C.

[0131] Die Bestimmung erfolgt im sauren Bereich bei pH 2,3 mit 0,1% wässriger Phosphorsäure und Acetonitril als Eluenten; linearer Gradient von 10% Acetonitril bis 90% Acetonitril.

[0132] Die Eichung erfolgt mit unverzweigten Alkan-2-onen (mit 3 bis 16 Kohlenstoffatomen), deren $\log P$ -Werte bekannt sind (Bestimmung der $\log P$ -Werte anhand der Retentionszeiten durch lineare Interpolation zwischen zwei aufeinanderfolgenden Alkanonen).

Anwendungsbeispiele

Beispiel A

Diabrotica-Test (Larven im Boden)

5

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 2 Gewichtsteil Alkylarylpolglykolether

[0133] Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration. 10

[0134] Mit Erde gefüllte Töpfe werden mit der Wirkstoffzubereitung gegossen. Sofort nach dem Ansatz werden je Topf 5 Maiskörner ausgelegt und nach 3 Tagen die Diabrotica balteata-Larven auf den behandelten Boden gesetzt. Die angegebene Konzentration bezieht sich auf Wirkstoffmenge pro Volumeneinheit im Boden (mg/l).

[0135] Nach der gewünschten Zeit werden die aufgelaufenen Maispflanzen gezählt und der Wirkungsgrad errechnet. Dabei bedeutet 100%, dass alle Maispflanzen aufgelaufen sind; 0% bedeutet, dass keine Maispflanzen aufgelaufen sind. 15

[0136] Bei diesem Test zeigt bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 500 ppm z. B. die Verbindung 5 der Herstellungsbeispiele nach 10 Tagen eine Abtötung von 100%. 20

Beispiel B

Heliothis virescens-Test

25

Lösungsmittel: 30 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolglykolether

[0137] Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration. 30

[0138] Sojabtriebe (Glycine max) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Heliothis virescens-Raupen besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

[0139] Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100%, dass alle Raupen abgetötet wurden; 0% bedeutet, dass keine Raupen abgetötet wurden. 35

[0140] Bei diesem Test zeigen bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 500 ppm z. B. die Verbindungen 1, 3, 5 und 8 der Herstellungsbeispiele nach 6 Tagen eine Abtötung von 100%. 35

Beispiel C

Phaedon-Larven-Test

40

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 2 Gewichtsteil Alkylarylpolglykolether

[0141] Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration. 45

[0142] Kohlblätter (Brassica oleracea) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Larven des Meerrettichblattkäfers (Phaedon cochleariae) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

[0143] Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100%, dass alle Käferlarven abgetötet wurden; 0% bedeutet, dass keine Käferlarven abgetötet wurden. 50

[0144] Bei diesem Test zeigen bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 500 ppm z. B. die Verbindungen 1, 2, 3, 6, 7, 8, 9, 10, 13 und 18 der Herstellungsbeispiele nach 7 Tagen eine Abtötung von 100%. 50

Beispiel D

Plutella-Test

55

Lösungsmittel: 30 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolglykolether

[0145] Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration. 60

[0146] Kohlblätter (Brassica oleracea) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen der Kohlschabe (Plutella xylostella) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

[0147] Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100%, dass alle Raupen abgetötet wurden; 0% bedeutet, dass keine Raupen abgetötet wurden. 65

[0148] Bei diesem Test zeigen bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 500 ppm z. B. die Verbindungen 1, 3, 4, 5 und 8 der Herstellungsbeispiele nach 7 Tagen eine Abtötung von 100%. 65

Beispiel E

Spodoptera exigua-Test

- 5 Lösungsmittel: 30 Gewichtsteile Dimethylformamid
 Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolglykolether
 [0149] Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.
- 10 [0150] Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen des Heerwurms (*Spodoptera exigua*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.
 [0151] Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100%, dass alle Raupen abgetötet wurden; 0% bedeutet, dass keine Raupen abgetötet wurden.
 [0152] Bei diesem Test zeigen bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 500 ppm z. B. die Verbindungen 3, 4, 5 und 8 der Herstellungsbeispiele nach 7 Tagen eine Abtötung von 100%.

Beispiel F

Spodoptera frugiperda-Test

- 20 Lösungsmittel: 30 Gewichtsteile Dimethylformamid
 Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolglykolether
 [0153] Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.
- 25 [0154] Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen des Heerwurms (*Spodoptera frugiperda*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.
 [0155] Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100%, dass alle Raupen abgetötet wurden; 0% bedeutet, dass keine Raupen abgetötet wurden.
 [0156] Bei diesem Test zeigen bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 1000 ppm z. B. die Verbindungen 2, 4, 7, 9, 10, 11, 13, 14, 15 und 16 der Herstellungsbeispiele nach 7 Tagen eine Abtötung von 100%.

Beispiel G

Diabrotica balteata – Test (Larven im Boden)

Grenzkonzentrations-Test/Bodeninsekten – Behandlung transgener Pflanzen

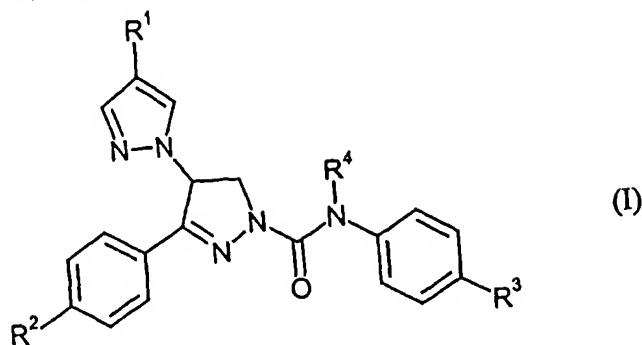
- 35 Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid
 Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolglykolether
 [0157] Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.
- 40 [0158] Die Wirkstoffzubereitung wird auf den Boden gegossen. Dabei spielt die Konzentration des Wirkstoffs in der Zubereitung praktisch keine Rolle, entscheidend ist allein die Wirkstoffgewichtsmenge pro Volumeneinheit Boden, welche in ppm (mg/l) angegeben wird. Man füllt den Boden in 0,25 l Töpfe und lässt diese bei 20°C stehen.
 [0159] Sofort nach dem Ansatz werden je Topf 5 vorgekeimte Maiskörner der Sorte YIELD GUARD (Warenzeichen von Monsanto Comp., USA) gelegt. Nach 2 Tagen werden in den behandelten Boden die entsprechenden Testinsekten gesetzt. Nach weiteren 7 Tagen wird der Wirkungsgrad des Wirkstoffs durch Auszählen der aufgelaufenen Maispflanzen bestimmt (1 Pflanze = 20% Wirkung).

Beispiel H

Heliothis virescens – Test (Behandlung transgener Pflanzen)

- 55 Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid
 Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolglykolether
 [0160] Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.
- 60 [0161] Sojabtriebe (*Glycine max*) der Sorte Roundup Ready (Warenzeichen der Monsanto Comp. USA) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit der Tabakknospenraupe *Heliothis virescens* besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.
 [0162] Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100%, dass alle Raupen abgetötet wurden; 0% bedeutet, dass keine Raupen abgetötet wurden.

1. Pyrazolin-Derivate der Formel (I),



in welcher
 R¹ für Cyano, Alkoxy-carbonyl, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Alkylaminocarbonyl oder Dialkylaminocarbonyl
 steht,

R² für Halogen, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Halogenalkylthio, Alkylsulfonyl, Halogenalkyl-
 sulfinyl, Halogenalkylsulfonyl oder Cyano steht,

R³ für Halogen, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl, Halo-
 genalkylsulfonyl oder Cyano steht und

R⁴ für Wasserstoff, Cyanomethyl oder Alkoxy-carbonyl steht.

2. Pyrazolin-Derivate der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher
 R¹ für Cyano, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, C₁-C₄-Alkylamino-carbonyl oder Di-C₁-C₄-Al-
 kylamino-carbonyl steht,

R² für Fluor, Chlor, Brom, Iod; C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkyl-
 thio, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyl oder Cyano steht,

R³ für Fluor, Chlor, Brom, Iod; C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Halo-
 genalkylsulfinyl, C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyl oder Cyano steht und

R⁴ für Wasserstoff, Cyanomethyl oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl steht.

3. Pyrazolin-Derivate der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher
 R¹ für Cyano, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, C₁-C₂-Alkylamino-carbonyl oder Di-C₁-C₂-
 Alkylamino-carbonyl steht,

R² für Chlor, Brom, Iod, Cyano; C₁-C₂-Alkylthio, C₁-C₂-Alkylsulfonyl sowie für C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Ha-
 logenalkoxy, C₁-C₂-Halogenalkylthio oder C₁-C₂-Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 3 gleichen oder ver-
 schiedenen Halogenatomen aus der Reihe Fluor, Chlor und Brom steht,

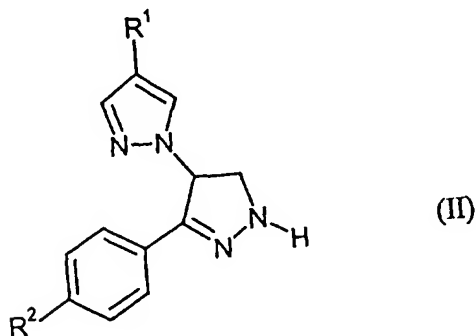
R³ für Chlor, Brom, Iod, Cyano; sowie für C₁-C₂-Halogenalkyl; C₁-C₂-Halogenalkoxy, C₁-C₂-Halogenalkylthio,
 C₁-C₂-Halogenalkylsulfinyl oder C₁-C₂-Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 3 gleichen oder verschiedenen Ha-
 logenatomen aus der Reihe Fluor, Chlor und Brom steht und

R⁴ für Wasserstoff, Cyanomethyl oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl steht.

4. Pyrazolin-Derivate der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher R¹ für Cyano steht.

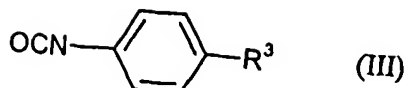
5. Verfahren zum Herstellen von Pyrazolin-Derivaten der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
 dass man

a) Pyrazoline der Formel (II)

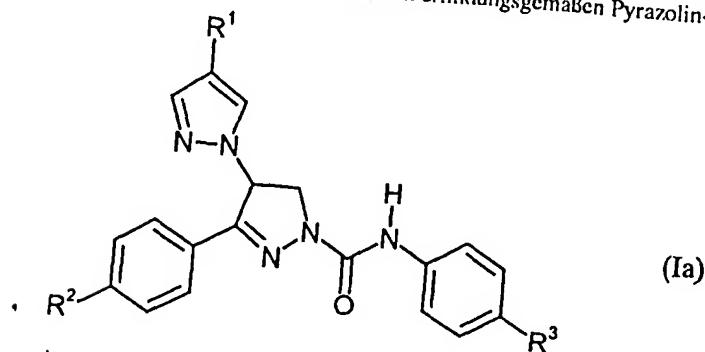


in welcher
 R¹ und R² die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,
 mit Isocyanaten der Formel (III)

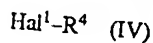
BEST AVAILABLE COPY



in welcher
 R^3 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen hat, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels
 und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators umgesetzt;
 b) gegebenenfalls die so erhaltenen erfindungsgemäßen Pyrazolin-Derivate der Formel (Ia)

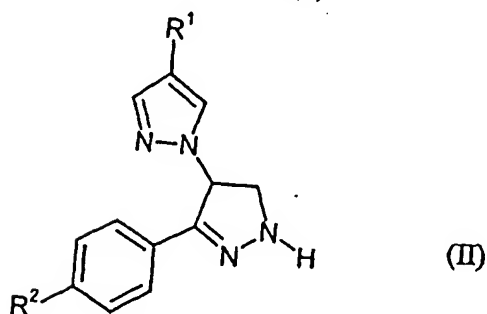


in welcher
 R^1 , R^2 und R^3 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, mit Halogeniden der Formel (IV)



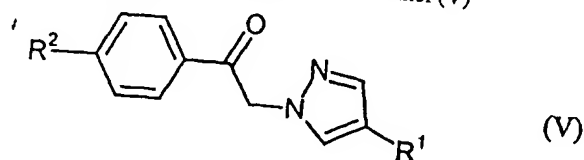
in welcher
 R^4 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen hat und
 Hal^1 für Halogen steht,

- gegebenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base umgesetzt.
 6. Schädlingsbekämpfungsmittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel (I) gemäß Anspruch 1 neben Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen.
 7. Verwendung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von Schädlingen.
 8. Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 auf Schädlinge und/oder ihren Lebensraum einwirken lässt.
 9. Verfahren zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen vermischt.
 10. Pyrazoline der Formel (II)



in welcher
 R^1 und R^2 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

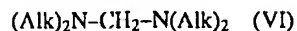
11. Verfahren zum Herstellen von Pyrazolinen der Formel (II) gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man
 c) substituierte Acetophenone der Formel (V)



in welcher

BEST AVAILABLE COPY

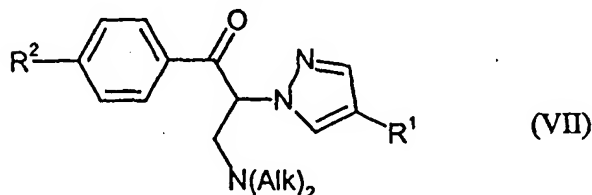
R^1 und R^2 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, in einer ersten Stufe mit Bis-dialkylaminomethanen der Formel (VI)



in welcher

Alk für C_1 - C_4 -Alkyl steht,

in Gegenwart eines inerten, organischen Lösungsmittels (vorzugsweise Halogenkohlenwasserstoffen) bei Temperaturen zwischen $0^\circ C$ und $120^\circ C$, vorzugsweise zwischen $20^\circ C$ und $80^\circ C$, umgesetzt und die dabei entstehenden Dialkylaminoalkylketone der Formel (VII)

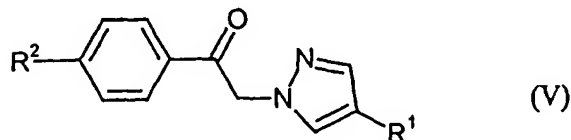


in welcher

R^1 und R^2 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben und

- Alk die oben angegebenen Bedeutungen hat, gegebenenfalls isoliert und in einer zweiten Stufe mit Hydrazin-(hydrat) in Gegenwart eines inerten, organischen Lösungsmittels (vorzugsweise Alkohole) bei Temperaturen zwischen $0^\circ C$ und $80^\circ C$, vorzugsweise zwischen $20^\circ C$ und $50^\circ C$, umgesetzt.

12. Substituierte Acetophenone der Formel (V)

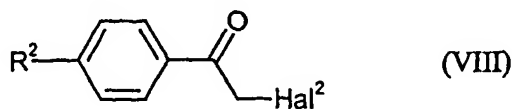


in welcher

R^1 und R^2 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

13. Verfahren zum Herstellen von substituierten Acetophenonen der Formel (V) gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass man

d) Halogenacetophenone der Formel (VIII)

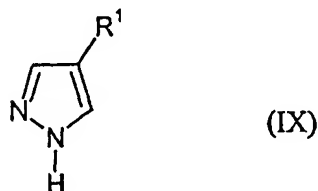


in welcher

R^2 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen hat und

Hal^2 für Halogen steht,

mit Pyrazolen der Formel (IX)



in welcher

R^1 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen hat,

in Gegenwart einer organischen oder anorganischen Base und gegebenenfalls in Gegenwart eines inerten, organischen Lösungsmittels, bei Temperaturen zwischen $0^\circ C$ und $100^\circ C$, vorzugsweise zwischen $20^\circ C$ und $80^\circ C$ umgesetzt.

- Leerseite -

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Process?
Translation
DE 101 35 551

Pyrazoline derivatives

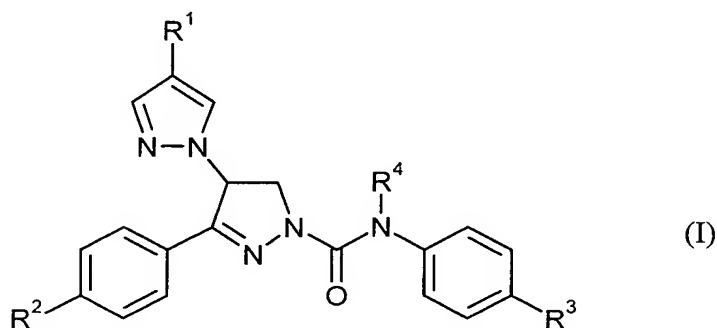
The present invention relates to novel pyrazoline derivatives, to processes for their preparation and to their use as pesticides.

5

It is known that certain substituted pyrazolines have insecticidal and acaricidal properties (cf., for example, DE-A 44 16 112, EP-A 0 679 644 or EP-A 0 438 690). However, the activity of these compounds is, in particular at low active compound concentrations and applications rates, not always entirely satisfactory.

10

This invention accordingly provides novel pyrazoline derivatives of the formula (I)



in which

15

R¹ represents cyano, alkoxy carbonyl, carbamoyl, thiocarbamoyl, alkylaminocarbonyl or dialkylaminocarbonyl,

20

R² represents halogen, halogenoalkyl, alkoxy, halogenoalkoxy, alkylthio, halogenoalkylthio, alkylsulphonyl, halogenoalkylsulphanyl, halogenoalkylsulphonyl or cyano,

25

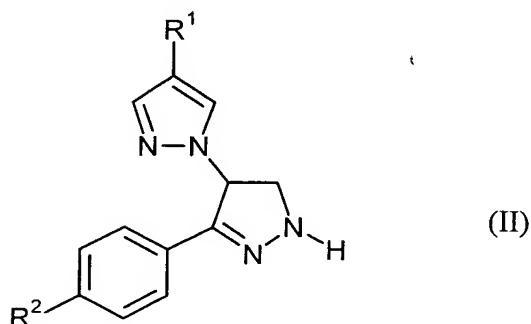
R³ represents halogen, halogenoalkyl, alkoxy, halogenoalkoxy, alkylthio, halogenoalkylthio, halogenoalkylsulphanyl, halogenoalkylsulphonyl or cyano and

R⁴ represents hydrogen, cyanomethyl or alkoxy carbonyl.

Depending on the nature and the number of substituents, the compounds of the formula (I) may be present as geometrical and/or optical isomers, regioisomers or configurational isomers or isomer mixtures thereof of varying composition. What is claimed by the invention are both the pure isomers and the isomer mixtures.

Furthermore, it has been found that the pyrazoline derivatives of the formula (I) are obtained by

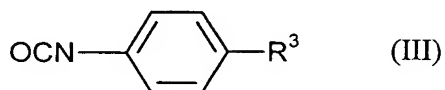
a) reacting pyrazolines of the formula (II)



in which

R¹ and R² are as defined above

with isocyanates of the formula (III)



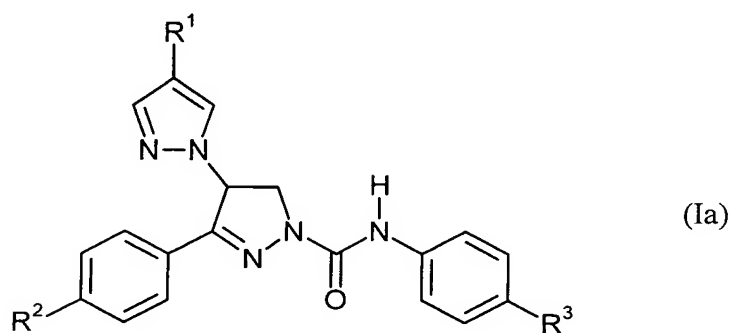
in which

R³ is as defined above,

if appropriate in the presence of a diluent and if appropriate in the presence of a catalyst;

and

- 5 b) reacting, if appropriate, the resulting pyrazoline derivatives of the formula (Ia) according to the invention



in which

10

R^1 , R^2 and R^3 are as defined above

with halides of the formula (IV)

15



in which

R^4 is as defined above and

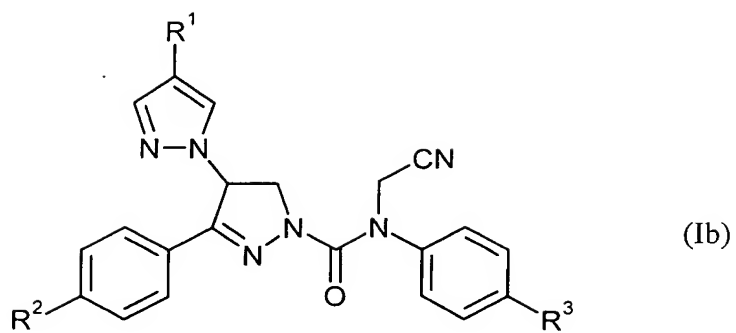
20

Hal^1 represents halogen,

if appropriate in the presence of a diluent and if appropriate in the presence of a base.

25

Moreover, it has been found that pyrazoline derivatives of the formula (Ib)



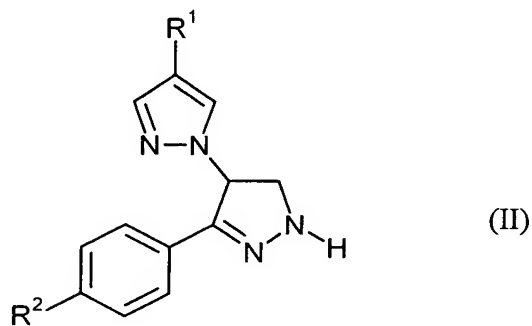
in which

R¹, R² and R³ are as defined above

5

are also obtained by

c) reacting pyrazolines of the formula (II)



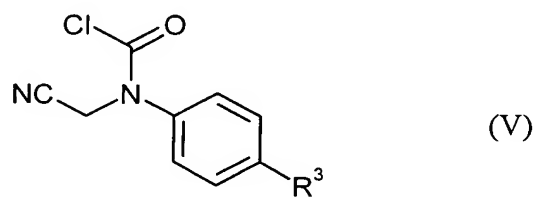
10

in which

R¹ and R² are as defined above

with carbamoyl chlorides of the formula (V)

15



in which

R³ is as defined above,

in the presence of a diluent and, if appropriate, in the presence of a base.

5

Finally, it has been found that the novel pyrazoline derivatives of the formula (I) have strongly pronounced biological properties and are suitable especially for controlling animal pests, in particular insects, arachnids and nematodes, encountered in agriculture, in forests, in the protection of stored products and materials and in the hygiene sector.

10

The formula (I) provides a general definition of the pyrazoline derivatives according to the invention.

15

Preferred substituents or ranges of the radicals listed in the formulae mentioned above and below are illustrated below:

R¹ preferably represents cyano, C₁-C₄-alkoxy-carbonyl, carbamoyl, thio-carbamoyl, C₁-C₄-alkylamino-carbonyl or di-C₁-C₄-alkylamino-carbonyl.

20

R² preferably represents fluorine, chlorine, bromine, iodine; C₁-C₄-halogeno-alkyl, C₁-C₄-halogenoalkoxy, C₁-C₄-alkylthio, C₁-C₄-halogenoalkylthio, C₁-C₄-alkylsulphonyl, C₁-C₄-halogenoalkylsulphonyl or cyano.

25

R³ preferably represents fluorine, chlorine, bromine, iodine; C₁-C₄-halogeno-alkyl, C₁-C₄-halogenoalkoxy, C₁-C₄-halogenoalkylthio, C₁-C₄-halogeno-alkylsulphonyl, C₁-C₄-halogenoalkylsulphonyl or cyano.

R⁴ preferably represents hydrogen, cyanomethyl or C₁-C₄-alkoxy-carbonyl.

30

R¹ particularly preferably represents cyano, C₁-C₄-alkoxy-carbonyl, carbamoyl, thiocarbamoyl, C₁-C₂-alkylamino-carbonyl or di-C₁-C₂-alkylamino-carbonyl.

5 R² particularly preferably represents fluorine, chlorine, bromine, iodine, cyano; C₁-C₂-alkylthio, C₁-C₂-alkylsulphonyl and also represents C₁-C₂-halogeno-alkyl, C₁-C₂-halogenoalkoxy, C₁-C₂-halogenoalkylthio or C₁-C₂-halogeno-alkyl-sulphonyl having in each case 1 to 5 identical or different halogen atoms from the group consisting of fluorine, chlorine and bromine.

10 R³ particularly preferably represents chlorine, bromine, iodine, cyano; and also represents C₁-C₂-halogenoalkyl, C₁-C₂-halogenoalkoxy, C₁-C₂-halogeno-alkylthio, C₁-C₂-halogenoalkylsulphanyl or C₁-C₂-halogenoalkylsulphonyl having in each case 1 to 5 identical or different halogen atoms from the group consisting of fluorine, chlorine and bromine.

15 R⁴ particularly preferably represents hydrogen, cyanomethyl or C₁-C₄-alkoxy-carbonyl.

Preference is furthermore given to compounds of the formula (I) in which R¹ represents cyano.

20 Preference is furthermore given to compounds of the formula (I) in which R⁴ represents hydrogen or CH₂CN.

25 Preference is furthermore given to compounds of the formula (I) in which R² represents halogen, preferably fluorine, chlorine, bromine or iodine, particularly preferably fluorine, chlorine or bromine, very particularly preferably chlorine.

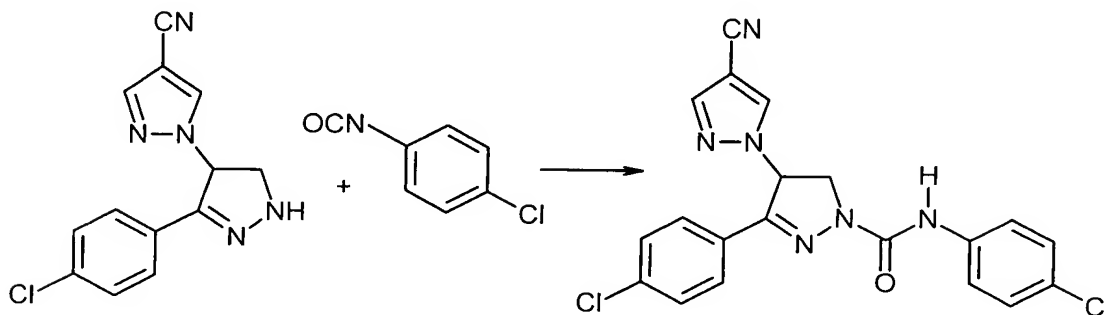
30 The general or preferred radical definitions or illustrations given above apply to the end products and, correspondingly, to starting materials and intermediates. These radical definitions can be combined with one another as desired, i.e. including combinations between the respective preferred ranges.

Preference according to the invention is given to the compounds of the formula (I) which contain a combination of the meanings listed above as being preferred.

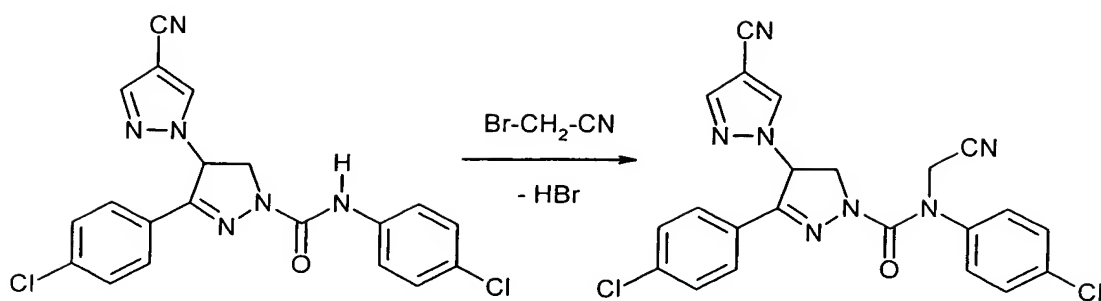
5 Particular preference according to the invention is given to the compounds of the formula (I) which contain a combination of the meanings listed above as being particularly preferred.

10 In the radical definitions given above and below, carbon radicals, such as alkyl, are in each case straight-chain or branched as far as this is possible – including in combination with heteroatoms, such as in alkoxy.

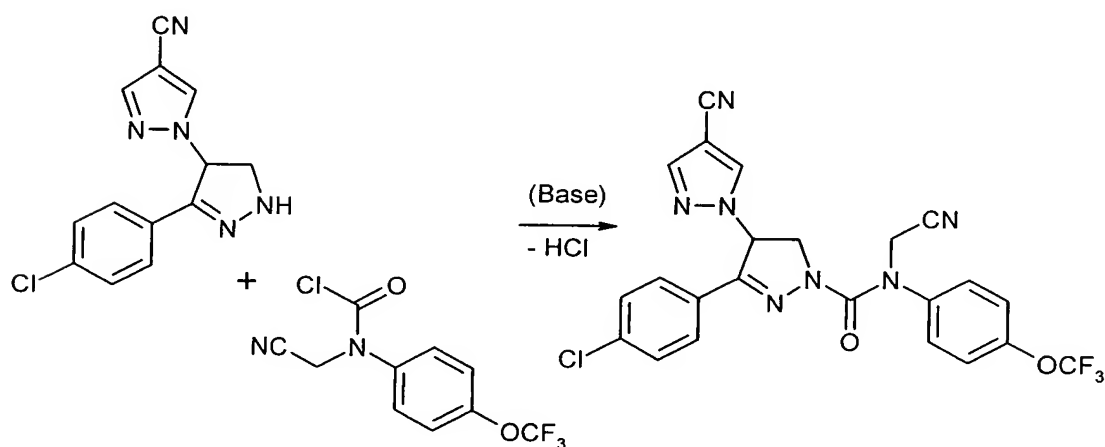
Using, for example, 3-(4-chlorophenyl)-4-(4-cyanopyrazol-1-yl)-4,5-dihydro-1H-pyrazole and 4-chlorophenyl isocyanate as starting materials, the course of the reaction of the process (a) according to the invention can be represented by the
15 formula scheme below:



20 Using, for example, 4-chloro-3-(4-chlorophenyl)-4-(4-cyano-pyrazol-1-yl)-4,5-dihydro-1-pyrazolecarboxanilide and bromoacetonitrile as starting materials, the course of the reaction of the process (b) according to the invention can be represented by the formula scheme below:



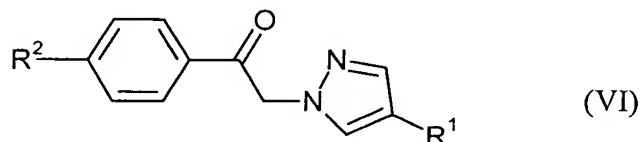
Using, for example, 3-(4-chlorophenyl)-4-(4-cyanopyrazol-1-yl)-4,5-dihydro-1H-pyrazole and N-cyanomethyl-N-(4-trifluoromethoxyphenyl)-carbamoyl chloride as starting materials, the course of the reaction of the process (c) according to the invention can be represented by the reaction scheme below:



The formula (II) provides a general definition of the pyrazolines to be used as starting materials for carrying out the processes (a) and (c) according to the invention. In this formula, R¹ and R² preferably or particularly preferably have those meanings which have already been mentioned in connection with the description of the compounds of the formula (I) according to the invention as being preferred or as being particularly preferred for these radicals.

The pyrazolines of the formula (II) are novel and also form part of the subject-matter of this application. They are obtained by

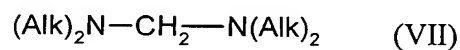
d) reacting substituted acetophenones of the formula (VI)



in which

R^1 and R^2 are as defined above

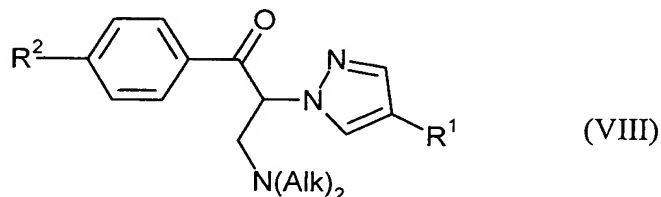
in a first step with bis-dialkylaminomethanes of the formula (VII)



in which

Alk represents C_1 - C_4 -alkyl

in the presence of an inert organic solvent (preferably halogenated hydrocarbons, such as, for example, methylene chloride or ethylene chloride) at temperatures between 0°C and 120°C , preferably between 20°C and 80°C (cf., for example, EP-A 0 546 420) and, if appropriate, isolating the resulting dialkylaminoalkyl ketones of the formula (VIII)



in which

R^1 , R^2 and Alk are as defined above

and reacting the products, in a second step, with a hydrazine (hydrate) in the

presence of an inert organic solvent (preferably alcohols, such as, for example, methanol or ethanol) at temperatures between 0°C and 80°C, preferably between 20°C and 50°C (cf. also the preparation examples).

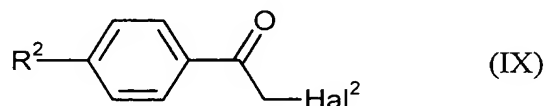
5 The formula (III) provides a general definition of the isocyanates furthermore to be used as starting materials in the process (a) according to the invention. In this formula, R^3 preferably or particularly preferably has those meanings which have already been mentioned in connection with the description of the compounds of the formula (I) according to the invention as being preferred or as being particularly
10 preferred for this radical.

The isocyanates of the formula (III) are generally known compounds of organic chemistry and/or can be obtained in a generally known manner.

15 The formula (VI) provides a general definition of the substituted acetophenones to be used as starting materials for carrying out the process (d) according to the invention. In this formula, R^1 and R^2 preferably or particularly preferably have those meanings which have already been mentioned in connection with the description of the compounds of the formula (I) according to the invention as being preferred or
20 particularly preferred for these radicals.

The substituted acetophenones of the formula (VI) are novel and also form part of the subject-matter of this application. They are obtained by

25 e) reacting halogenoacetophenones of the fomula (IX)



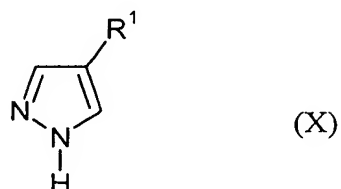
in which

30 R^2 is as defined above and

Hal² represents halogen

with pyrazoles of the formula (X)

5



in which

R¹ is as defined above

10

in the presence of an organic or inorganic base (for example potassium carbonate) and, if appropriate, in the presence of an inert organic solvent (for example acetonitrile), at temperatures between 0°C and 100°C, preferably between 20°C and 80°C (cf., for example, EP-A 0 438 690 and also the Preparation Examples).

15

The formula (VII) provides a general definition of the bis-dialkylaminomethanes further to be used as starting materials in the process (d) according to the invention. In this formula, alk preferably represents methyl.

20

Bis-dialkylaminomethanes of the formula (VII) are generally known compounds of organic chemistry and/or can be obtained in a generally known manner.

The formula (IX) provides a general definition of the halogenoacetophenones to be used as starting materials for carrying out the process (e) according to the invention.

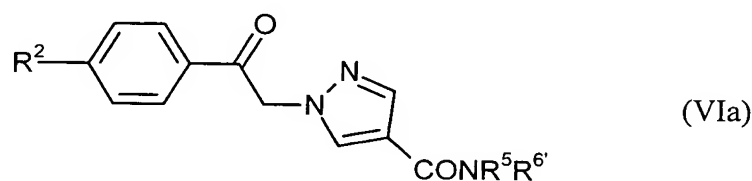
25

In this formula, R² preferably or particularly preferably has those meanings which have already been mentioned in connection with the description of the compounds of the formula (I) according to the invention as being preferred or particularly preferred for this radical. Hal² preferably represents chlorine or bromine.

The formula (X) provides a general definition of the pyrazoles further to be used as starting materials in the process (e) according to the invention. In this formula, R¹ preferably or particularly preferably has those meanings which have already been mentioned in connection with the description of the compounds of the formula (I) according to the invention as being preferred or particularly preferred for this radical.

The halogenoacetophenones of the formula (IX) and the pyrazoles of the formula (X) are generally known compounds of organic chemistry and/or can be obtained in a generally known manner.

The substituted acetophenones of the formula (VIa)

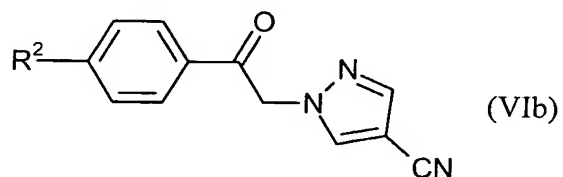


in which

R⁵ and R⁶ independently of one another represent hydrogen or alkyl,

can also be obtained by

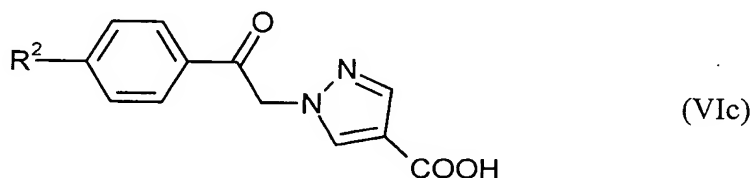
f) reacting substituted acetophenones of the formula (VIb)



in which

R² is as defined above

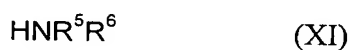
in a first step with mineral acids (such as, preferably, hydrochloric acid or sulphuric acid) in the presence of an inert solvent (preferably a polar solvent, such as, for example, water or acetic acid) at temperatures between 50°C and 140°C, preferably between 80°C and 120°C, the mineral acid being employed in excess; and isolating the resulting substituted acetophenones of the formula (VIc)



in which

R^2 is as defined above

and reacting the products, in a second step, initially with thionyl chloride and then with ammonia or an amine of the formula (XI)



in which

R^5 and R^6 are as defined above

in the presence of an inert organic solvent (for example methylene chloride or tetrahydrofuran) at temperatures between 0°C and 100°C, preferably between 20°C and 80°C, the ammonia or the amine, which also acts as a base, being employed in excess (cf. also the preparation examples).

The formula (VIb) provides a general definition of the substituted acetophenones to be used as starting materials for carrying out the process (f) according to the invention. In this formula, R^2 preferably or particularly preferably has the meanings which have already been mentioned in connection with the description of the

compounds of the formula (I) according to the invention as being preferred or as being particularly preferred for this radical.

5 The substituted acetophenones of the formula (VIb) are also compounds according to the invention and can be obtained by process (e).

10 The formula (XI) provides a general definition of the amines furthermore to be used as starting materials in the process (f) according to the invention. In this formula, R⁵ and R⁶ independently of one another preferably represent hydrogen or C₁-C₄-alkyl, particularly preferably hydrogen or C₁-C₂-alkyl.

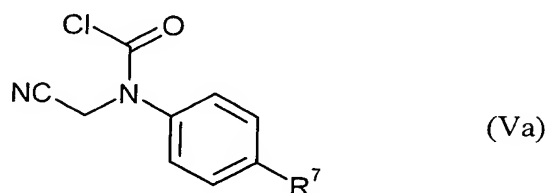
The amines of the formula (XI) are generally known compounds of organic chemistry.

15 The formula (IV) provides a general definition of the halides to be used as starting materials for carrying out the process (b) according to the invention. In this formula, R⁴ preferably or particularly preferably has those meanings which have already been mentioned in connection with the description of the compounds of the formula (I) according to the invention as being preferred or as being particularly preferred for
20 this radical. Hal¹ preferably represents chlorine or bromine.

The halides of the formula (IV) are generally known compounds of organic chemistry.

25 The formula (V) provides a general definition of the carbamoyl chlorides further to be used as starting materials in the process (c) according to the invention. In this formula, R³ preferably or particularly preferably has those meanings which have already been mentioned in connection with the description of the compounds of the formula (I) according to the invention as being preferred or as being particularly
30 preferred for this radical.

Some of the carbamoyl chlorides of the formula (V) are known (cf., for example, DE 27 30 325). Not yet known, and also part of the subject-matter of this application, are carbamoyl chlorides of the formula (Va)

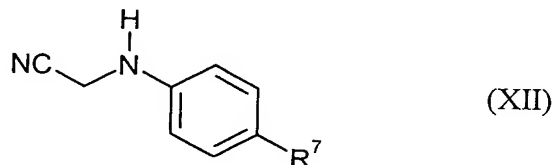


in which

R^7 represents halogenoalkyl, halogenoalkoxy or halogenoalkylthio, and preferably has the corresponding preferred meanings of R^3 .

The carbamoyl chlorides of the formula (Va) are obtained, for example, by

g) reacting cyanomethylanilines of the formula (XII)



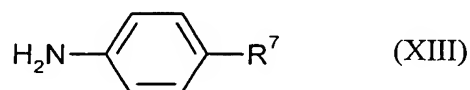
in which

R^7 is as defined above

with phosgene in the presence of an inert organic diluent (for example toluene) and in the presence of a base (preferably tertiary organic amines, such as, for example, triethylamine) at temperatures between -10°C and $+120^{\circ}\text{C}$, preferably between 0°C and 100°C , where a slight excess of phosgene may be employed (cf., for example, the Preparation Examples).

The cyanomethylanilines of the formula (XII) are novel and also form part of the subject-matter of this application. They are obtained, for example, by

h) reacting known anilines of the formula (XIII)



in which

R⁷ is as defined above

10 in the presence of acetic acid with paraformaldehyde and alkali metal cyanide at temperatures between 20°C and 60°C (cf., for example, *Helv. Chim. Acta* 1954, 37, 166 and the Preparation Examples).

15 In a particular embodiment of process (c), it is also possible to carry out the process in a "one-pot process" starting with cyanomethylanilines of the formula (XII).

The process (a) according to the invention is preferably carried out using diluents. Suitable diluents are virtually all inert organic solvents. These preferably include
20 aliphatic and aromatic, optionally halogenated hydrocarbons, such as pentane, hexane, heptane, cyclohexane, petroleum ether, benzine, ligroine, benzene, toluene, xylene, methylene chloride, ethylene chloride, chloroform, carbon tetrachloride, chlorobenzene and o-dichlorobenzene, ethers, such as diethyl ether and dibutyl ether, methyl tert-butyl ether, methyl tert-amyl ether, glycol dimethyl ether and diglycol
25 dimethyl ether, tetrahydrofuran and dioxane, ketones, such as acetone, methyl ethyl ketone, methyl isopropyl ketone or methyl isobutyl ketone, esters, such as methyl acetate or ethyl acetate, nitriles, such as, for example, acetonitrile or propionitrile, amides, such as, for example, dimethylformamide, dimethylacetamide and N-methylpyrrolidone, and also dimethyl sulphoxide, tetramethylene sulphone or
30 hexamethylphosphoric triamide.

The process (a) according to the invention is preferably also carried out using a catalyst. Suitable catalysts are in particular tertiary organic amines, such as, for example triethylamine.

5

In the process (a) according to the invention, the reaction temperatures can be varied within a relatively wide range. In general, the process is carried out at temperatures between 0°C and 120°C, preferably at temperatures between 20°C and 80°C.

10

The process (a) according to the invention is generally carried out under atmospheric pressure. However, it is also possible to operate under elevated or reduced pressure.

15

For carrying out the process (a) according to the invention, the starting materials are generally employed in approximately equimolar amounts. However, it is also possible to use a relatively small excess of one of the two components employed. Work-up is carried out by customary methods (cf. the Preparation Examples).

20

The processes (b) and (c) according to the invention are preferably carried out using diluents. Suitable diluents are virtually all inert organic solvents. These preferably include aliphatic and aromatic, optionally halogenated hydrocarbons, such as pentane, hexane, heptane, cyclohexane, petroleum ether, benzine, ligroine, benzene, toluene, xylene, methylene chloride, ethylene chloride, chloroform, carbon tetrachloride, chlorobenzene and o-dichlorobenzene, ethers, such as diethyl ether and dibutyl ether, glycol dimethyl ether and diglycol dimethyl ether, tetrahydrofuran and dioxane, ketones, such as acetone, methyl ethyl ketone, methyl isopropyl ketone or methyl isobutyl ketone, esters, such as methyl acetate or ethyl acetate, nitriles, such as, for example, acetonitrile or propionitrile, amides, such as, for example, dimethylformamide, dimethylacetamide and N-methylpyrrolidone, and also dimethyl sulphoxide, tetramethylene sulphone or hexamethylphosphoric triamide.

30

Suitable bases for carrying out the processes (b) and (c) according to the invention are all acid binders which are customarily employed for such reactions. Preference is

given to using alkali metal and alkaline earth metal hydrides, such as lithium hydride, sodium hydride, potassium hydride or calcium hydride; alkali metal and alkaline earth metal hydroxides, such as lithium hydroxide, sodium hydroxide, potassium hydroxide or calcium hydroxide; alkali metal and alkaline earth metal carbonates or bicarbonates, such as sodium carbonate or potassium carbonate or sodium bicarbonate or potassium bicarbonate or calcium carbonate; alkali metal acetates, such as sodium acetate or potassium acetate, alkali metal alkoxides, such as sodium tert-butoxide or potassium tert-butoxide; furthermore basic nitrogen compounds, such as trimethylamine, triethylamine, tripropylamine, tributylamine, diisobutylamine, dicyclohexylamine, ethyldiisopropylamine, ethyldicyclohexylamine, N,N-dimethylbenzylamine, N,N-dimethylaniline, pyridine, 2-methyl-, 3-methyl-, 4-methyl-, 2,4-dimethyl-, 2,6-dimethyl-, 2-ethyl-, 4-ethyl- and 5-ethyl-2-methylpyridine, 1,5-diazabicyclo[4.3.0]-non-5-ene (DBN), 1,8-diazabicyclo[5.4.0]-undec-7-ene (DBU), 1,4-diazabicyclo[2.2.2]-octane (DABCO).

When carrying out the process (b) according to the invention, the reaction temperatures can be varied within a relatively wide range. In general, the process is carried out at temperatures between 0°C and 120°C, preferably at temperatures between 20°C and 80°C.

The process (b) according to the invention is generally carried out under atmospheric pressure. However, it is also possible to operate under elevated or reduced pressure.

To carry out the process (b) according to the invention, the starting materials are generally employed in approximately equimolar amounts. However, it is also possible to use an excess of halide and base. Work-up is carried out by customary methods (cf. the Preparation Examples).

When carrying out the process (c) according to the invention, the reaction temperatures can be varied within a relatively wide range. In general, the process is carried out at temperatures between -10°C and +130°C, preferably at temperatures between 0°C and 110°C.

The process (c) according to the invention is generally carried out under atmospheric pressure. However, it is also possible to operate under elevated or reduced pressure.

5 To carry out the process (c) according to the invention, the starting materials are generally employed in approximately equimolar amounts. However, it is also possible to use an excess of chloride and base. Work-up is carried out by customary methods (cf. the Preparation Examples).

10 The active compounds, having good plant tolerance and favourable warm-blood toxicity, are suitable for controlling animal pests, in particular insects, arachnids and nematodes, which are encountered in agriculture, in forestry, in the protection of stored products and of materials, and in the hygiene sector. They may be preferably used as crop protection agents. They are active against normally sensitive and resistant species
15 and against all or some stages of development. The abovementioned pests include:

From the order of the Isopoda, for example, *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare* and *Porcellio scaber*.

From the order of the Diplopoda, for example, *Blaniulus guttulatus*.

20 From the order of the Chilopoda, for example, *Geophilus carpophagus* and *Scutigera* spp.

From the order of the Symphyla, for example, *Scutigera* spp.

From the order of the Thysanura, for example, *Lepisma saccharina*.

From the order of the Collembola, for example, *Onychiurus armatus*.

25 From the order of the Orthoptera, for example, *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa* spp., *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus* spp. and *Schistocerca gregaria*.

From the order of the Blattaria, for example, *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae* and *Blattella germanica*.

From the order of the Dermaptera, for example, *Forficula auricularia*.

30 From the order of the Isoptera, for example, *Reticulitermes* spp.

From the order of the Phthiraptera, for example, *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp., *Trichodectes* spp. and *Damalinia* spp.

From the order of the Thysanoptera, for example, *Hercinothrips femoralis*, *Thrips tabaci*, *Thrips palmi* and *Frankliniella accidentalis*.

From the order of the Heteroptera, for example, *Eurygaster* spp., *Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus* and *Triatoma* spp.

From the order of the Homoptera, for example, *Aleurodes brassicae*, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus ribis*, *Aphis fabae*, *Aphis pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*, *Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus* spp., *Macrosiphum avenae*, *Myzus* spp., *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*, *Empoasca* spp., *Euscelis bilobatus*, *Nephotettix cincticeps*, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, *Aonidiella aurantii*, *Aspidiotus hederae*, *Pseudococcus* spp. and *Psylla* spp.

From the order of the Lepidoptera, for example, *Pectinophora gossypiella*, *Bupalus piniarius*, *Cheimatobia brumata*, *Lithocolletis blancardella*, *Hyponomeuta padella*, *Plutella xylostella*, *Malacosoma neustria*, *Euproctis chrysorrhoea*, *Lymantria* spp., *Bucculatrix thurberiella*, *Phyllocnistis citrella*, *Agrotis* spp., *Euxoa* spp., *Feltia* spp., *Earias insulana*, *Heliothis* spp., *Mamestra brassicae*, *Panolis flammea*, *Spodoptera* spp., *Trichoplusia ni*, *Carpocapsa pomonella*, *Pieris* spp., *Chilo* spp., *Pyrausta nubilalis*, *Ephestia kuehniella*, *Galleria mellonella*, *Tineola bisselliella*, *Tinea pellionella*, *Hofmannophila pseudospretella*, *Cacoecia podana*, *Capua reticulana*, *Choristoneura fumiferana*, *Clysia ambiguella*, *Homona magnanima*, *Tortrix viridana*, *Cnaphalocerus* spp. and *Oulema oryzae*.

From the order of the Coleoptera, for example, *Anobium punctatum*, *Rhizophorthera dominica*, *Bruchidius obtectus*, *Acanthoscelides obtectus*, *Hylotrupes bajulus*, *Agelastica alni*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Phaedon cochleariae*, *Diabrotica* spp., *Psylliodes chrysocephala*, *Epilachna varivestis*, *Atomaria* spp., *Oryzaephilus surinamensis*, *Anthonomus* spp., *Sitophilus* spp., *Otiorrhynchus sulcatus*, *Cosmopolites sordidus*, *Ceuthorrhynchus assimilis*, *Hypera postica*, *Dermestes* spp., *Trogoderma* spp., *Anthrenus* spp., *Attagenus* spp., *Lyctus* spp., *Meligethes aeneus*, *Ptinus* spp., *Niptus hololeucus*, *Gibbium psylloides*, *Tribolium* spp., *Tenebrio molitor*, *Agriotes* spp., *Conoderus* spp., *Melolontha melolontha*, *Amphimallon solstitialis*, *Costelytra zealandica* and *Lissorhoptrus oryzophilus*.

From the order of the Hymenoptera, for example, *Diprion* spp., *Hoplocampa* spp., *Lasius* spp., *Monomorium pharaonis* and *Vespa* spp.

From the order of the Diptera, for example, *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Culex* spp., *Drosophila melanogaster*, *Musca* spp., *Fannia* spp., *Calliphora erythrocephala*,
5 *Lucilia* spp., *Chrysomyia* spp., *Cuterebra* spp., *Gastrophilus* spp., *Hyppobosca* spp.,
Stomoxys spp., *Oestrus* spp., *Hypoderma* spp., *Tabanus* spp., *Tannia* spp., *Bibio hortulanus*, *Oscinella frit*, *Phorbia* spp., *Pegomyia hyoscyami*, *Ceratitis capitata*,
Dacus oleae, *Tipula paludosa*, *Hylemyia* spp. and *Liriomyza* spp.

10 From the order of the Siphonaptera, for example, *Xenopsylla cheopis* and *Ceratophyllus* spp.

From the class of the Arachnida, for example, *Scorpio maurus*, *Latrodectus mactans*,
Acarus siro, *Argas* spp., *Ornithodoros* spp., *Dermanyssus gallinae*, *Eriophyes ribis*,
Phyllocoptura oleivora, *Boophilus* spp., *Rhipicephalus* spp., *Amblyomma* spp.,
Hyalomma spp., *Ixodes* spp., *Psoroptes* spp., *Chorioptes* spp., *Sarcoptes* spp.,
15 *Tarsonemus* spp., *Bryobia praetiosa*, *Panonychus* spp., *Tetranychus* spp.,
Hemitarsonemus spp. and *Brevipalpus* spp.

The plant-parasitic nematodes include, for example, *Pratylenchus* spp., *Radopholus similis*, *Ditylenchus dipsaci*, *Tylenchulus semipenetrans*, *Heterodera* spp., *Globodera* spp., *Meloidogyne* spp., *Aphelenchoides* spp., *Longidorus* spp., *Xiphinema* spp.,
20 *Trichodorus* spp. and *Bursaphelenchus* spp.

The substances according to the invention can be employed with particularly good results for controlling plant-damaging insects, such as, for example, against the
25 larvae of the cucumber beetle (*Diabrotica balteata*), the caterpillars of the cotton budworm (*Heliothis virescens*) the larvae of the mustard beetle (*Phaedon cochleariae*), the caterpillars of the diamond back moth (*Plutella xylostella*) and the caterpillars of the army worm (*Spodoptera exigua* and *Spodoptera frugiperda*).

30 In addition, the substances according to the invention also have very good persistency, such as, for example, against the caterpillars of the cotton budworm (*Heliothis virescens*) or the caterpillars of the army worm (*Spodoptera frugiperda*).

At certain concentrations or application rates, the compounds according to the invention may, if appropriate, also be used as herbicides and microbicides, for example as fungicides, antimycotics and bactericides. If appropriate, they may also
5 be used as intermediates or precursors for the synthesis of further active compounds.

All plants and plant parts can be treated in accordance with the invention. Plants are to be understood as meaning in the present context all plants and plant populations such as desired and undesired wild plants or crop plants (inclusive of naturally
10 occurring crop plants). Crop plants can be plants which can be obtained by conventional plant breeding and optimization methods or by biotechnological and recombinant methods or by combinations of these methods, inclusive of the transgenic plants and inclusive of the plant cultivars protectable or not protectable by plant breeders' rights. Plant parts are to be understood to mean all above-ground and
15 underground parts and organs of plants, such as shoot, leaf, flower and root, examples which may be mentioned being leaves, needles, stalks, stems, flowers, fruit bodies, fruits, seeds, roots, tubers and rhizomes. The plant parts also include harvested material, and vegetative and generative propagation material, for example cuttings, tubers, rhizomes, offsets and seeds.

20 Treatment according to the invention of the plants and plant parts with the active compounds is carried out directly or by allowing the compounds to act on their surroundings, environment or storage space by the customary treatment methods, for example by immersion, spraying, evaporation, fogging, scattering, painting on and, in
25 the case of propagation material, in particular in the case of seeds, also by applying one or more coats.

The active compounds can be converted into the customary formulations, such as solutions, emulsions, wettable powders, suspensions, powders, dusts, pastes, soluble
30 powders, granules, suspension-emulsion concentrates, natural and synthetic materials impregnated with active compound, and microencapsulations in polymeric substances.

These formulations are produced in a known manner, for example by mixing the active compounds with extenders, that is liquid solvents and/or solid carriers, optionally with the use of surfactants, that is emulsifiers and/or dispersants, and/or foam-formers.

5 If the extender used is water, it is also possible to employ for example organic solvents as auxiliary solvents. Essentially, suitable liquid solvents are: aromatics such as xylene, toluene or alkyl naphthalenes, chlorinated aromatics or chlorinated aliphatic hydrocarbons such as chlorobenzenes, chloroethylenes or methylene chloride, aliphatic hydrocarbons such as cyclohexane or paraffins, for example petroleum fractions,
10 mineral and vegetable oils, alcohols such as butanol or glycol and also their ethers and esters, ketones such as acetone, methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone or cyclohexanone, strongly polar solvents such as dimethylformamide and dimethyl sulphoxide, and also water.

15 Suitable solid carriers are:
for example ammonium salts and ground natural minerals such as kaolins, clays, talc, chalk, quartz, attapulgite, montmorillonite or diatomaceous earth, and ground synthetic minerals, such as finely divided silica, alumina and silicates; suitable solid carriers for granules are: for example crushed and fractionated natural rocks such as calcite,
20 marble, pumice, sepiolite and dolomite, and also synthetic granules of inorganic and organic meals, and granules of organic material such as sawdust, coconut shells, maize cobs and tobacco stalks; suitable emulsifiers and/or foam-formers are: for example nonionic and anionic emulsifiers, such as polyoxyethylene fatty acid esters, polyoxyethylene fatty alcohol ethers, for example alkylaryl polyglycol ethers,
25 alkylsulphonates, alkyl sulphates, arylsulphonates and also protein hydrolysates; suitable dispersants are: for example lignosulphite waste liquors and methylcellulose.

Tackifiers such as carboxymethylcellulose and natural and synthetic polymers in the form of powders, granules or latices, such as gum arabic, polyvinyl alcohol and
30 polyvinyl acetate, as well as natural phospholipids such as cephalins and lecithins, and synthetic phospholipids, can be used in the formulations. Other additives can be mineral and vegetable oils.

5 It is possible to use colorants such as inorganic pigments, for example iron oxide, titanium oxide and Prussian Blue, and organic dyes, such as alizarin dyes, azo dyes and metal phthalocyanine dyes, and trace nutrients such as salts of iron, manganese, boron, copper, cobalt, molybdenum and zinc.

The formulations generally comprise between 0.1 and 95% by weight of active compound, preferably between 0.5 and 90%.

10 The active compounds according to the invention, as such or in their formulations can also be used as a mixture with known fungicides, bactericides, acaricides, nematocides, or insecticides, for example to widen the spectrum of activity or to prevent the development of resistance. In many cases, synergistic effects are achieved i.e., the efficacy of the mixture is greater than the efficacy of the individual components.

15

Suitable mixing partners are, for example, the following compounds:

Fungicides:

aldimorph, ampropylfos, ampropylfos-potassium, andoprim, anilazine, azaconazole,
20 azoxystrobin,
benalaxyl, benodanil, benomyl, benzamacril, benzamacryl-isobutyl, bialaphos, binapacryl, biphenyl, bitertanol, blasticidin-S, bromuconazole, bupirimate, buthiobate,
calcium polysulphide, carpropamide, capsimycin, captafol, captan, carbendazim,
25 carboxin, carvon, quinomethionate, chlobenthiazole, chlorfenazole, chloroneb, chloropicrin, chlorothalonil, chlozolate, clozylacon, cufraneb, cymoxanil, cyproconazole, cyprodinil, cyprofuram,
debacarb, dichlorophen, diclobutrazole, diclofluanid, diclomezine, dicloran, diethofencarb, difenoconazole, dimethirimol, dimethomorph, diniconazole,
30 diniconazole-M, dinocap, diphenylamine, dipyrithione, ditalimfos, dithianon, dodemorph, dodine, drazoxolon,
ediphenphos, epoxiconazole, etaconazole, ethirimol, etridiazole,

famoxadon, fenapanil, fenarimol, fenbuconazole, fenfuram, fenhexamide, fenitropan, fenpiclonil, fenpropidin, fenpropimorph, fentin acetate, fentin hydroxide, ferbam, ferimzone, fluazinam, flumetover, fluoromide, fluquinconazole, flurprimidol, flusilazole, flusulfamide, flutolanil, flutriafol, folpet, fosetyl-aluminium, fosetyl-sodium, fthalide, fuberidazole, furalaxyl, furametpyr, furcarbonil, furconazole, furconazole-cis, furmecyclox, guazatine, hexachlorobenzene, hexaconazole, hymexazole, imazalil, imibenconazole, iminoctadine, iminoctadine albesilate, iminoctadine triacetate, iodocarb, ipconazole, iprobenfos (IBP), iprodione, iproralcarb, irumamycin, isoprothiolane, isovaledione, kasugamycin, kresoxim-methyl, copper preparations, such as: copper hydroxide, copper naphthenate, copper oxychloride, copper sulphate, copper oxide, oxine-copper and Bordeaux mixture, mancopper, mancozeb, maneb, meferimzone, mepanipyrim, mepronil, metalaxyl, metconazole, methasulfocarb, methfuroxam, metiram, metomeclam, metsulfovax, mildiomyacin, myclobutanil, myclozolin, nickel dimethyldithiocarbamate, nitrothal-isopropyl, nuarimol, ofurace, oxadixyl, oxamocarb, oxolinic acid, oxycarboxim, oxyfenthiin, paclobutrazole, pefurazoate, penconazole, pencycuron, phosdiphen, picoxystrobin, pimarinic, piperalin, polyoxin, polyoxorim, probenazole, prochloraz, procymidone, propamocarb, propanosine-sodium, propiconazole, propineb, pyraclostrobin, pyrazophos, pyrifenox, pyrimethanil, pyroquilon, pyroxyfur, quinconazole, quintozone (PCNB), quinoxifen, sulphur and sulphur preparations, spiroxamines, tebuconazole, tecloftalam, tecnazene, tetcyclacis, tetraconazole, thiabendazole, thicyofen, thifluzamides, thiophanate-methyl, thiram, tioxyimid, tolclofos-methyl, tolylfluanid, triadimefon, triadimenol, triazbutil, triazoxide, trichlamide, tricyclazole, tridemorph, trifloxystrobins, triflumizole, triforine, triticonazole, uniconazole, validamycin A, vinclozolin, viniconazole, zarilamide, zineb, ziram and also

Dagger G, OK-8705, OK-8801,

α -(1,1-dimethylethyl)- β -(2-phenoxyethyl)-1H-1,2,4-triazole-1-ethanol,

α -(2,4-dichlorophenyl)- β -fluoro- β -propyl-1H-1,2,4-triazole-1-ethanol,

α -(2,4-dichlorophenyl)- β -methoxy- α -methyl-1H-1,2,4-triazole-1-ethanol,

5 α -(5-methyl-1,3-dioxan-5-yl)- β -[[4-(trifluoromethyl)-phenyl]-methylene]-1H-1,2,4-triazole-1-ethanol,

(5RS,6RS)-6-hydroxy-2,2,7,7-tetramethyl-5-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-3-octanone,

(E)- α -(methoxyimino)-N-methyl-2-phenoxy-phenylacetamide,

1-(2,4-dichlorophenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-ethanone-O-(phenylmethyl)-oxime,

10 1-(2-methyl-1-naphthalenyl)-1H-pyrrole-2,5-dione,

1-(3,5-dichlorophenyl)-3-(2-propenyl)-2,5-pyrrolidinedione,

1-[(diiodomethyl)-sulphonyl]-4-methyl-benzene,

1-[[2-(2,4-dichlorophenyl)-1,3-dioxolan-2-yl]-methyl]-1H-imidazole,

1-[[2-(4-chlorophenyl)-3-phenyloxiranyl]-methyl]-1H-1,2,4-triazole,

15 1-[1-[2-[(2,4-dichlorophenyl)-methoxy]-phenyl]-ethenyl]-1H-imidazole,

1-methyl-5-nonyl-2-(phenylmethyl)-3-pyrrolidinol,

2',6'-dibromo-2-methyl-4'-trifluoromethoxy-4'-trifluoro-methyl-1,3-thiazole-5-carboxanilide,

2,6-dichloro-5-(methylthio)-4-pyrimidinyl-thiocyanate,

20 2,6-dichloro-N-(4-trifluoromethylbenzyl)-benzamide,

2,6-dichloro-N-[[4-(trifluoromethyl)-phenyl]-methyl]-benzamide,

2-(2,3,3-triiodo-2-propenyl)-2H-tetrazole,

2-[(1-methylethyl)-sulphonyl]-5-(trichloromethyl)-1,3,4-thiadiazole,

2-[[6-deoxy-4-O-(4-O-methyl- β -D-glycopyranosyl)- α -D-glucopyranosyl]-amino]-4-

25 methoxy-1H-pyrrolo[2,3-d]pyrimidine-5-carbonitrile,

2-aminobutane,

2-bromo-2-(bromomethyl)-pentanedinitrile,

2-chloro-N-(2,3-dihydro-1,1,3-trimethyl-1H-inden-4-yl)-3-pyridinecarboxamide,

2-chloro-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(isothiocyantomethyl)-acetamide,

30 2-phenylphenol (OPP),

3,4-dichloro-1-[4-(difluoromethoxy)-phenyl]-1H-pyrrole-2,5-dione,

3,5-dichloro-N-[cyano-[(1-methyl-2-propynyl)-oxy]-methyl]-benzamide,

- 3-(1,1-dimethylpropyl)-1-oxo-1H-indene-2-carbonitrile,
3-[2-(4-chlorophenyl)-5-ethoxy-3-isoxazolidinyl]-pyridine,
4-chloro-2-cyano-N,N-dimethyl-5-(4-methylphenyl)-1H-imidazole-1-sulphonamide,
4-methyl-tetrazolo[1,5-a]quinazolin-5(4H)-one,
5 8-hydroxyquinoline sulphate,
9H-xanthene-2-[(phenylamino)-carbonyl]-9-carboxylic hydrazide,
bis-(1-methylethyl)-3-methyl-4-[(3-methylbenzoyl)-oxy]-2,5-thiophenedicarboxylate,
cis-1-(4-chlorophenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-cycloheptanol,
cis-4-[3-[4-(1,1-dimethylpropyl)-phenyl-2-methylpropyl]-2,6-dimethyl-
10 morpholinehydrochloride,
ethyl [(4-chlorophenyl)-azo]-cyanoacetate,
potassium hydrogen carbonate,
methanetetrahiol sodium salt,
methyl 1-(2,3-dihydro-2,2-dimethyl-1H-inden-1-yl)-1H-imidazole-5-carboxylate,
15 methyl N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(5-isoxazolylcarbonyl)-DL-alaninate,
methyl N-(chloroacetyl)-N-(2,6-dimethylphenyl)-DL-alaninate,
N-(2,6-dimethylphenyl)-2-methoxy-N-(tetrahydro-2-oxo-3-furanyl)-acetamide,
N-(2,6-dimethylphenyl)-2-methoxy-N-(tetrahydro-2-oxo-3-thienyl)-acetamide,
N-(2-chloro-4-nitrophenyl)-4-methyl-3-nitro-benzenesulphonamide,
20 N-(4-cyclohexylphenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinamine,
N-(4-hexylphenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinamine,
N-(5-chloro-2-methylphenyl)-2-methoxy-N-(2-oxo-3-oxazolidinyl)-acetamide,
N-(6-methoxy-3-pyridinyl)-cyclopropanecarboxamide,
N-[2,2,2-trichloro-1-[(chloroacetyl)-amino]-ethyl]-benzamide,
25 N-[3-chloro-4,5-bis-(2-propinyloxy)-phenyl]-N'-methoxy-methanimidamide,
N-formyl-N-hydroxy-DL-alanine sodium salt,
O,O-diethyl [2-(dipropylamino)-2-oxoethyl]-ethylphosphoramidothioate,
O-methyl S-phenyl phenylpropylphosphoramidothioate,
S-methyl 1,2,3-benzothiadiazole-7-carbothioate,
30 spiro[2H]-1-benzopyrane-2,1'(3'H)-isobenzofuran-3'-one,
4-[(3,4-dimethoxyphenyl)-3-(4-fluorophenyl)-acryloyl]-morpholine.

Bactericides:

bronopol, dichlorophen, nitrapyrin, nickel dimethyldithiocarbamate, kasugamycin, octhilinone, furancarboxylic acid, oxytetracyclin, probenazole, streptomycin, tecloftalam, copper sulphate and other copper preparations.

5

Insecticides/acaricides/nematicides:

abamectin, acephate, acetamiprid, acrinathrin, alanycarb, aldicarb, aldoxycarb, alphacypermethrin, alphamethrin, amitraz, avermectin, AZ 60541, azadirachtin, azamethiphos, azinphos A, azinphos M, azocyclotin,

10 Bacillus popilliae, Bacillus sphaericus, Bacillus subtilis, Bacillus thuringiensis, Baculoviruses, Beauveria bassiana, Beauveria tenella, bendiocarb, benfuracarb, bensultap, benzoximate, betacyfluthrin, bifenazate, bifenthrin, bioethanomethrin, biopermethrin, bistrifluron, BPMC, bromophos A, bufencarb, buprofezin, butathiofos, butocarboxim, butylpyridaben,

15 cadusafos, carbaryl, carbofuran, carbophenothion, carbosulfan, cartap, chloethocarb, chlorethoxyfos, chlorfenapyr, chlorfenvinphos, chlorfluazuron, chlormephos, chlorpyrifos, chlorpyrifos M, chlovaporthrin, chromafenozide, cis-resmethrin, cispermethrin, clocythrin, cloethocarb, clofentezine, clothianidine, cyanophos, cycloprene, cycloprothrin, cyfluthrin, cyhalothrin, cyhexatin, cypermethrin, cyromazine,

20

deltamethrin, demeton M, demeton S, demeton-S-methyl, diafenthiuron, diazinon, dichlorvos, dicofol, diflubenzuron, dimethoate, dimethylvinphos, diofenolan, disulfoton, docusat-sodium, dofenapyn,

eflusalate, emamectin, empenthrin, endosulfan, Entomopftora spp., esfenvalerate, ethiofencarb, ethion, ethoprophos, etofenprox, etoxazole, etrimfos,

25

fenamiphos, fenazaquin, fenbutatin oxide, fenitrothion, fenothiocarb, fenoxacrim, fenoxycarb, fenpropathrin, fenpyrad, fenpyrithrin, fenpyroximate, fenvalerate, fipronil, fluazuron, flubrocycythrinate, flucyclohexuron, flucythrinate, flufenoxuron, flumethrin, flutenzine, fluvalinate, fonophos, fosmethilan, fosthiazate, fubfenprox, furathiocarb, granulosis viruses,

30

halofenozide, HCH, heptenophos, hexaflumuron, hexythiazox, hydroprene, imidacloprid, indoxacarb, isazofos, isofenphos, isoxathion, ivermectin,

nuclear polyhedrosis viruses,
lambda-cyhalothrin, lufenuron,
malathion, mecarbam, metaldehyde, methamidophos, metharhizium anisopliae,
metharhizium flavoviride, methidathion, methiocarb, methoprene, methomyl,
5 methoxyfenozide, metolcarb, metoxadiazon, mevinphos, milbemectin, milbemycin,
monocrotophos,
naled, nitenpyram, nithiazine, novaluron,
omethoate, oxamyl, oxydemeton M,
Paecilomyces fumosoroseus, parathion A, parathion M, permethrin, phenthoate,
10 phorate, phosalone, phosmet, phosphamidon, phoxim, pirimicarb, pirimiphos A,
pirimiphos M, profenofos, promecarb, propargite, propoxur, prothiofos, prothoate,
pymetrozine, pyraclofos, pyresmethrin, pyrethrum, pyridaben, pyridathion,
pyrimidifen, pyriproxyfen,
quinalphos,
15 ribavirin,
salithion, sebufos, silafluofen, spinosad, spiroticlofen, sulfotep, sulprofos,
tau-fluvalinate, tebufenozide, tebufenpyrad, tebupirimiphos, teflubenzuron, teflu-
thrin, temephos, temvinphos, terbufos, tetrachlorvinphos, tetradifon,
thetacypermethrin, thiacloprid, thiamethoxam, thiapronil, thiatriphos, thiocyclam
20 hydrogen oxalate, thiodicarb, thiofanox, thuringiensin, tralocyrin, tralomethrin,
triarathene, triazamate, triazophos, triazurone, trichlophenidine, trichlorfon,
triflumuron, trimethacarb,
vamidothion, vaniliprole, Verticillium lecanii,
YI 5302,
25 zeta-cypermethrin, zolaprofos,
(1R-cis)-[5-(phenylmethyl)-3-furanyl]-methyl 3-[(dihydro-2-oxo-3(2H)-furan-2-ylidene)-methyl]-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylate,
(3-phenoxyphenyl)-methyl 2,2,3,3-tetramethylcyclopropanecarboxylate,
1-[(2-chloro-5-thiazolyl)methyl]tetrahydro-3,5-dimethyl-N-nitro-1,3,5-triazine-
30 2(1H)-imine,
2-(2-chloro-6-fluorophenyl)-4-[4-(1,1-dimethylethyl)phenyl]-4,5-dihydro-oxazole,
2-(acetyloxy)-3-dodecyl-1,4-naphthalenedione,

2-chloro-N-[[[4-(1-phenylethoxy)-phenyl]-amino]-carbonyl]-benzamide,

2-chloro-N-[[[4-(2,2-dichloro-1,1-difluoroethoxy)-phenyl]-amino]-carbonyl]-benzamide,

3-methylphenyl propylcarbamate,

5 4-[4-(4-ethoxyphenyl)-4-methylpentyl]-1-fluoro-2-phenoxy-benzene,

4-chloro-2-(1,1-dimethylethyl)-5-[[2-(2,6-dimethyl-4-phenoxyphenoxy)ethyl]thio]-3(2H)-pyridazinone,

4-chloro-2-(2-chloro-2-methylpropyl)-5-[(6-iodo-3-pyridinyl)methoxy]-3(2H)-pyridazinone,

10 4-chloro-5-[(6-chloro-3-pyridinyl)methoxy]-2-(3,4-dichlorophenyl)-3(2H)-pyridazinone,

Bacillus thuringiensis strain EG-2348,

[2-benzoyl-1-(1,1-dimethylethyl)-hydrazinobenzoic acid,

2,2-dimethyl-3-(2,4-dichlorophenyl)-2-oxo-1-oxaspiro[4.5]dec-3-en-4-yl butanoate,

15 [3-[(6-chloro-3-pyridinyl)methyl]-2-thiazolidinylidene]-cyanamide,

dihydro-2-(nitromethylene)-2H-1,3-thiazine-3(4H)-carboxaldehyde,

ethyl [2-[[1,6-dihydro-6-oxo-1-(phenylmethyl)-4-pyridazinyl]oxy]ethyl]-carbamate,

N-(3,4,4-trifluoro-1-oxo-3-butenyl)-glycine,

N-(4-chlorophenyl)-3-[4-(difluoromethoxy)phenyl]-4,5-dihydro-4-phenyl-1H-

20 pyrazole-1-carboxamide,

N-[(2-chloro-5-thiazolyl)methyl]-N'-methyl-N''-nitro-guanidine,

N-methyl-N'-(1-methyl-2-propenyl)-1,2-hydrazinedicarbothioamide,

N-methyl-N'-2-propenyl-1,2-hydrazinedicarbothioamide,

O,O-diethyl [2-(dipropylamino)-2-oxoethyl]-ethylphosphoramidothioate,

25 N-cyanomethyl-4-trifluoromethyl-nicotinamide,

3,5-dichloro-1-(3,3-dichloro-2-propenyloxy)-4-[3-(5-trifluoromethylpyridin-2-yloxy)propoxy]-benzene.

30 A mixture with other known active compounds, such as herbicides, or with fertilizers and growth regulators is also possible.

The active compounds according to the invention can furthermore be present when used as insecticides in their commercially available formulations and in the use forms prepared from these formulations, as a mixture with synergistic agents. Synergistic agents are compounds which increase the action of the active compounds, without it being necessary for the synergistic agent added to be active itself.

The active compound content of the use forms prepared from the commercially available formulations can vary within wide limits. The active compound concentration of the use forms can be from 0.0000001 to 95% by weight of active compound, preferably between 0.0001 and 1% by weight.

The compounds are employed in a customary manner appropriate for the use forms.

When used against hygiene pests and pests of stored products, the active compound is distinguished by an excellent residual action on wood and clay as well as a good stability to alkali on limed substrates.

As already mentioned above, it is possible to treat all plants and their parts according to the invention. In a preferred embodiment, wild plant species and plant cultivars, or those obtained by conventional biological breeding, such as crossing or protoplast fusion, and parts thereof, are treated. In a further preferred embodiment, transgenic plants and plant cultivars obtained by genetic engineering, if appropriate in combination with conventional methods (Genetically Modified Organisms), and parts thereof are treated. The term "parts" or "parts of plants" or "plant parts" has been explained above.

Particularly preferably, plants of the plant cultivars which are in each case commercially available or in use are treated according to the invention. Plant cultivars are to be understood as meaning plants having novel properties ("traits") which have been obtained by conventional breeding, by mutagenesis or by recombinant DNA techniques. This can be varieties, bio- and genotypes.

Depending on the plant species or plant cultivars, their location and growth conditions (soils, climate, vegetation period, diet), the treatment according to the invention may also result in superadditive ("synergistic") effects. Thus, for example, reduced application rates and/or a widening of the activity spectrum and/or an increase in the activity of the substances and compositions to be used according to the invention, better plant growth, increased tolerance to high or low temperatures, increased tolerance to drought or to water or soil salt content, increased flowering performance, easier harvesting, accelerated maturation, higher harvest yields, better quality and/or a higher nutritional value of the harvested products, better storage stability and/or processability of the harvested products are possible which exceed the effects which were actually to be expected.

The transgenic plants or plant cultivars (i.e. those obtained by genetic engineering) which are preferably treated according to the invention include all plants which, in the genetic modification, received genetic material which imparted particularly advantageously useful traits to these plants. Examples of such traits are better plant growth, increased tolerance to high or low temperatures, increased tolerance to drought or to water or soil salt content, increased flowering performance, easier harvesting, accelerated maturation, higher harvest yields, better quality and/or a higher nutritional value of the harvested products, better storage stability and/or processability of the harvested products. Further and particularly emphasized examples of such traits are a better defence of the plants against animal and microbial pests, such as against insects, mites, phytopathogenic fungi, bacteria and/or viruses, and also increased tolerance of the plants to certain herbicidally active compounds. Examples of transgenic plants which may be mentioned are the important crop plants, such as cereals (wheat, rice), maize, soya beans, potatoes, cotton, oilseed rape and also fruit plants (with the fruits apples, pears, citrus fruits and grapevines), and particular emphasis is given to maize, soya beans, potatoes, cotton and oilseed rape. Traits that are emphasized are in particular increased defence of the plants against insects by toxins formed in the plants, in particular those formed by the genetic material from *Bacillus thuringiensis* (for example by the genes CryIA(a), CryIA(b), CryIA(c), CryIIA, CryIIIA, CryIIIB2, Cry9c, Cry2Ab, Cry3Bb and CryIF and also

combinations thereof) (hereinbelow referred to as "Bt plants"). Traits that are also particularly emphasized are the increased defence of the plants to fungi, bacteria and viruses by systemic acquired resistance (SAR), systemin, phytoalexins, elicitors and resistance genes and correspondingly expressed proteins and toxins. Traits that are

5 furthermore particularly emphasized are the increased tolerance of the plants to certain herbicidally active compounds, for example imidazolinones, sulphonylureas, glyphosate or phosphinotricin (for example the "PAT" gene). The genes which impart the desired traits in question can also be present in combination with one another in the transgenic plants. Examples of "Bt plants" which may be mentioned are maize

10 varieties, cotton varieties, soya bean varieties and potato varieties which are sold under the trade names YIELD GARD® (for example maize, cotton, soya beans), KnockOut® (for example maize), StarLink® (for example maize), Bollgard® (cotton), Nucotn® (cotton) and NewLeaf® (potato). Examples of herbicide-tolerant plants which may be mentioned are maize varieties, cotton varieties and soya bean

15 varieties which are sold under the trade names Roundup Ready® (tolerance to glyphosate, for example maize, cotton, soya bean), Liberty Link® (tolerance to phosphinotricin, for example oilseed rape), IMI® (tolerance to imidazolinones) and STS® (tolerance to sulphonylureas, for example maize). Herbicide-resistant plants (plants bred in a conventional manner for herbicide tolerance) which may be

20 mentioned include the varieties sold under the name Clearfield® (for example maize). Of course, these statements also apply to plant cultivars having these or still-to-be-developed genetic traits, which plants will be developed and/or marketed in the future.

25 The plants listed can be treated according to the invention in a particularly advantageous manner with the compounds of the general formula (I) or the active compound mixtures according to the invention. The preferred ranges stated above for the active compounds or mixtures also apply to the treatment of these plants. Particular emphasis is given to the treatment of plants with the compounds or the

30 mixtures specifically mentioned in the present text.

The active compounds according to the invention act not only against plant, hygiene and stored product pests, but also in the veterinary medicine sector against animal parasites (ectoparasites), such as hard ticks, soft ticks, mange mites, leaf mites, flies (biting and licking), parasitic fly larvae, lice, hair lice, feather lice and fleas. These parasites include:

From the order of the Anoplurida, for example, *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp., *Pediculus* spp., *Phthirus* spp. and *Solenopotes* spp.

From the order of the Mallophagida and the suborders Amblycerina and Ischnocerina, for example, *Trimenopon* spp., *Menopon* spp., *Trinoton* spp., *Bovicola* spp., *Werneckiella* spp., *Lepikentron* spp., *Damalina* spp., *Trichodectes* spp. and *Felicola* spp.

From the order Diptera and the suborders Nematocerina and Brachycerina, for example, *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Culex* spp., *Simulium* spp., *Eusimulium* spp., *Phlebotomus* spp., *Lutzomyia* spp., *Culicoides* spp., *Chrysops* spp., *Hybomitra* spp., *Atylotus* spp., *Tabanus* spp., *Haematopota* spp., *Philipomyia* spp., *Braula* spp., *Musca* spp., *Hydrotaea* spp., *Stomoxys* spp., *Haematobia* spp., *Morellia* spp., *Fannia* spp., *Glossina* spp., *Calliphora* spp., *Lucilia* spp., *Chrysomyia* spp., *Wohlfahrtia* spp., *Sarcophaga* spp., *Oestrus* spp., *Hypoderma* spp., *Gasterophilus* spp., *Hippobosca* spp., *Lipoptena* spp. and *Melophagus* spp.

From the order of the Siphonapterida, for example, *Pulex* spp., *Ctenocephalides* spp., *Xenopsylla* spp. and *Ceratophyllus* spp.

From the order of the Heteropterida, for example, *Cimex* spp., *Triatoma* spp., *Rhodnius* spp. and *Panstrongylus* spp.

From the order of the Blattarida, for example, *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Blattella germanica* and *Supella* spp.

From the subclass of the Acaria (Acarida) and the orders of the Meta- and Mesostigmata, for example, *Argas* spp., *Ornithodoros* spp., *Otobius* spp., *Ixodes* spp., *Amblyomma* spp., *Boophilus* spp., *Dermacentor* spp., *Haemophysalis* spp., *Hyalomma* spp., *Rhipicephalus* spp., *Dermanyssus* spp., *Raillietia* spp., *Pneumonyssus* spp., *Sternostoma* spp. and *Varroa* spp.

From the order of the Actinedida (Prostigmata) and Acaridida (Astigmata), for example, Acarapis spp., Cheyletiella spp., Ornithocheyletia spp., Myobia spp., Psorergates spp., Demodex spp., Trombicula spp., Listrophorus spp., Acarus spp., Tyrophagus spp., Caloglyphus spp., Hypodectes spp., Pterolichus spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Otodectes spp., Sarcoptes spp., Notoedres spp., Knemidocoptes spp., Cytodites spp. and Laminosioptes spp.

The active compounds of the formula (I) according to the invention are also suitable for controlling arthropods which infest agricultural productive livestock, such as, for example, cattle, sheep, goats, horses, pigs, donkeys, camels, buffalo, rabbits, chickens, turkeys, ducks, geese and bees, other pets, such as, for example, dogs, cats, caged birds and aquarium fish, and also so-called test animals, such as, for example, hamsters, guinea pigs, rats and mice. By controlling these arthropods, cases of death and reduction in productivity (for meat, milk, wool, hides, eggs, honey etc.) should be diminished, so that more economic and easier animal husbandry is possible by use of the active compounds according to the invention.

The active compounds according to the invention are used in the veterinary sector in a known manner by enteral administration in the form of, for example, tablets, capsules, potions, drenches, granules, pastes, boluses, the feed-through process and suppositories, by parenteral administration, such as, for example, by injections (intramuscular, subcutaneous, intravenous, intraperitoneal and the like), implants, by nasal administration, by dermal use in the form, for example, of dipping or bathing, spraying, pouring on and spotting on, washing and powdering, and also with the aid of moulded articles containing the active compound, such as collars, ear marks, tail marks, limb bands, halters, marking devices and the like.

When used for cattle, poultry, pets and the like, the active compounds of the formula (I) can be used as formulations (for example powders, emulsions, free-flowing compositions), which comprise the active compounds in an amount of 1 to 80% by weight, directly or after 100 to 10 000-fold dilution, or they can be used as a chemical bath.

It has furthermore been found that the compounds according to the invention also have a strong insecticidal action against insects which destroy industrial materials.

- 5 The following insects may be mentioned as examples and as being preferred - but without any limitation:

Beetles, such as

- 10 Hylotrupes bajulus, Chlorophorus pilosis, Anobium punctatum, Xestobium rufovillosum, Ptilinus pecticornis, Dendrobium pertinex, Ernobius mollis, Priobium carpini, Lyctus brunneus, Lyctus africanus, Lyctus planicollis, Lyctus linearis, Lyctus pubescens, Trogoxylon aequale, Minthes rugicollis, Xyleborus spec., Tryptodendron spec., Apate monachus, Bostrychus capucins, Heterobostrychus brunneus, Sinoxylon spec. and Dinoderus minutus.

15

Hymenopterons, such as

Sirex juvencus, Urocerus gigas, Urocerus gigas taignus and Urocerus augur.

Termites, such as

- 20 Kaloterms flavicollis, Cryptoterms brevis, Heteroterms indicola, Reticulitermes flavipes, Reticulitermes santonensis, Reticulitermes lucifugus, Mastoterms darwiniensis, Zootermopsis nevadensis and Coptoterms formosanus.

Bristletails, such as Lepisma saccharina.

- 25 Industrial materials in the present context are to be understood as meaning non-living materials, such as, preferably, plastics, adhesives, sizes, papers and cards, leather, wood and processed wood products and coating compositions.

- 30 Wood and processed wood products are materials to be protected, especially preferably, from insect infestation.

Wood and processed wood products which can be protected by the agent according to the invention or mixtures comprising this are to be understood as meaning, for example:

5 building timber, wooden beams, railway sleepers, bridge components, boat jetties, wooden vehicles, boxes, pallets, containers, telegraph poles, wood panelling, wooden windows and doors, plywood, chipboard, joinery or wooden products which are used quite generally in house-building or in building joinery.

10 The active compounds can be used as such, in the form of concentrates or in generally customary formulations, such as powders, granules, solutions, suspensions, emulsions or pastes.

15 The formulations mentioned can be prepared in a manner known per se, for example by mixing the active compounds with at least one solvent or diluent, emulsifier, dispersing agent and/or binder or fixing agent, a water repellent, if appropriate siccatives and UV stabilizers and if appropriate dyes and pigments, and also other processing auxiliaries.

20 The insecticidal compositions or concentrates used for the preservation of wood and wood-derived timber products comprise the active compound according to the invention in a concentration of 0.0001 to 95% by weight, in particular 0.001 to 60% by weight.

25 The amount of the compositions or concentrates employed depends on the nature and occurrence of the insects and on the medium. The optimum amount employed can be determined for the use in each case by a series of tests. In general, however, it is sufficient to employ 0.0001 to 20% by weight, preferably 0.001 to 10% by weight, of the active compound, based on the material to be preserved.

30

Solvents and/or diluents which are used are an organic chemical solvent or solvent mixture and/or an oily or oil-like organic chemical solvent or solvent mixture of low

volatility and/or a polar organic chemical solvent or solvent mixture and/or water, and if appropriate an emulsifier and/or wetting agent.

5 Organic chemical solvents which are preferably used are oily or oil-like solvents having an evaporation number above 35 and a flashpoint above 30°C, preferably above 45°C. Substances which are used as such oily or oil-like water-insoluble solvents of low volatility are appropriate mineral oils or aromatic fractions thereof, or solvent mixtures containing mineral oils, preferably white spirit, petroleum and/or alkylbenzene.

10 Mineral oils having a boiling range from 170 to 220°C, white spirit having a boiling range from 170 to 220°C, spindle oil having a boiling range from 250 to 350°C, petroleum and aromatics having a boiling range from 160 to 280°C, turpentine oil and the like, are advantageously employed.

15 In a preferred embodiment, liquid aliphatic hydrocarbons having a boiling range from 180 to 210°C or high-boiling mixtures of aromatic and aliphatic hydrocarbons having a boiling range from 180 to 220°C and/or spindle oil and/or monochloronaphthalene, preferably α -monochloronaphthalene, are used.

20 The organic oily or oil-like solvents of low volatility which have an evaporation number above 35 and a flashpoint above 30°C, preferably above 45°C, can be replaced in part by organic chemical solvents of high or medium volatility, providing that the solvent mixture likewise has an evaporation number above 35 and a
25 flashpoint above 30°C, preferably above 45°C, and that the insecticide/fungicide mixture is soluble or emulsifiable in this solvent mixture.

30 According to a preferred embodiment, some of the organic chemical solvent or solvent mixture is replaced by an aliphatic polar organic chemical solvent or solvent mixture. Aliphatic organic chemical solvents containing hydroxyl and/or ester and/or ether groups, such as, for example, glycol ethers, esters or the like, are preferably used.

Organic chemical binders which are used in the context of the present invention are the synthetic resins and/or binding drying oils which are known per se, are water-dilutable and/or are soluble or dispersible or emulsifiable in the organic chemical solvents employed, in particular binders consisting of or comprising an acrylate resin, a vinyl resin, for example polyvinyl acetate, polyester resin, polycondensation or polyaddition resin, polyurethane resin, alkyd resin or modified alkyd resin, phenolic resin, hydrocarbon resin, such as indene-cumarone resin, silicone resin, drying vegetable oils and/or drying oils and/or physically drying binders based on a natural and/or synthetic resin.

The synthetic resin used as the binder can be employed in the form of an emulsion, dispersion or solution. Bitumen or bituminous substances can also be used as binders in an amount of up to 10% by weight. Dyestuffs, pigments, water-repelling agents, odour correctants and inhibitors or anticorrosive agents and the like which are known per se can additionally be employed.

It is preferred according to the invention for the composition or concentrate to comprise, as the organic chemical binder, at least one alkyd resin or modified alkyd resin and/or one drying vegetable oil. Alkyd resins having an oil content of more than 45% by weight, preferably 50 to 68% by weight, are preferably used according to the invention.

All or some of the binder mentioned can be replaced by a fixing agent (mixture) or a plasticizer (mixture). These additives are intended to prevent evaporation of the active compounds and crystallization or precipitation. They preferably replace 0.01 to 30% of the binder (based on 100% of the binder employed).

The plasticizers originate from the chemical classes of phthalic acid esters, such as dibutyl, dioctyl or benzyl butyl phthalate, phosphoric acid esters, such as tributyl phosphate, adipic acid esters, such as di-(2-ethylhexyl) adipate, stearates, such as

butyl stearate or amyl stearate, oleates, such as butyl oleate, glycerol ethers or higher molecular weight glycol ethers, glycerol esters and p-toluenesulphonic acid esters.

5 Fixing agents are based chemically on polyvinyl alkyl ethers, such as, for example, polyvinyl methyl ether or ketones, such as benzophenone or ethylenebenzophenone.

Possible solvents or diluents are, in particular, also water, if appropriate as a mixture with one or more of the abovementioned organic chemical solvents or diluents, emulsifiers and dispersing agents.

10

Particularly effective preservation of wood is achieved by impregnation processes on a large industrial scale, for example vacuum, double vacuum or pressure processes.

15 The ready-to-use compositions can also comprise other insecticides, if appropriate, and also one or more fungicides, if appropriate.

Possible additional mixing partners are, preferably, the insecticides and fungicides mentioned in WO 94/29 268. The compounds mentioned in this document are an explicit constituent of the present application.

20

Especially preferred mixing partners which may be mentioned are insecticides, such as chlorpyrifos, phoxim, silafluofin, alphamethrin, cyfluthrin, cypermethrin, deltamethrin, permethrin, imidacloprid, NI-25, flufenoxuron, hexaflumuron, transfluthrin, thiacloprid, methoxyphenoxide and triflumuron,

25

and also fungicides, such as epoxyconazole, hexaconazole, azaconazole, propiconazole, tebuconazole, cyproconazole, metconazole, imazalil, dichlorfluanid, tolylfluanid, 3-iodo-2-propinyl-butyl carbamate, N-octyl-isothiazolin-3-one and 4,5-dichloro-N-octylisothiazolin-3-one.

30

The compounds according to the invention can at the same time be employed for protecting objects which come into contact with salt water or brackish water, in

particular hulls, screens, nets, buildings, moorings and signalling systems, against fouling.

5 Fouling by sessile Oligochaeta, such as Serpulidae, and by shells and species from the Ledamorpha group (goose barnacles), such as various Lepas and Scalpellum species, or by species from the Balanomorpha group (acorn barnacles), such as Balanus or Pollicipes species, increases the frictional drag of ships and, as a consequence, leads to a marked increase in operation costs owing to higher energy consumption and additionally frequent residence in the dry dock.

10

Apart from fouling by algae, for example Ectocarpus sp. and Ceramium sp., fouling by sessile Entomostraka groups, which come under the generic term Cirripedia (cirriped crustaceans), is of particular importance.

15 Surprisingly, it has now been found that the compounds according to the invention, alone or in combination with other active compounds, have an outstanding antifouling action.

20 Using the compounds according to the invention, alone or in combination with other active compounds, allows the use of heavy metals such as, for example, in bis-(trialkyltin) sulphides, tri-*n*-butyltin laurate, tri-*n*-butyltin chloride, copper(I) oxide, triethyltin chloride, tri-*n*-butyl-(2-phenyl-4-chlorophenoxy)tin, tributyltin oxide, molybdenum disulphide, antimony oxide, polymeric butyl titanate, phenyl-(bispyridine)-bismuth chloride, tri-*n*-butyltin fluoride, manganese ethylenebisthiocarbamate, zinc dimethyldithiocarbamate, zinc ethylenebisthiocarbamate, zinc salts and copper salts of 2-pyridinethiol 1-oxide, bisdimethyldithiocarbamoylzinc ethylene-bisthiocarbamate, zinc oxide, copper(I) ethylene-bisdithiocarbamate, copper thiocyanate, copper naphthenate and tributyltin halides to be dispensed with, or the concentration of these compounds to be substantially reduced.

30 If appropriate, the ready-to-use antifouling paints can additionally comprise other active compounds, preferably algicides, fungicides, herbicides, molluscicides, or other antifouling active compounds.

Preferably suitable components in combination with the antifouling compositions according to the invention are:

5 algicides such as

2-*tert*-butylamino-4-cyclopropylamino-6-methylthio-1,3,5-triazine, dichlorophen, diuron, endothal, fentin acetate, isoproturon, methabenzthiazuron, oxyfluorfen, quinoclamine and terbutryn;

10 fungicides such as

benzo[*b*]thiophenecarboxylic acid cyclohexylamide S,S-dioxide, dichlofluanid, fluorfolpet, 3-iodo-2-propinyl butylcarbamate, tolylfluanid and azoles such as azaconazole, cyproconazole, epoxyconazole, hexaconazole, metconazole, propiconazole and tebuconazole;

15

molluscicides such as

fentin acetate, metaldehyde, methiocarb, niclosamid, thiodicarb and trimethacarb;

or conventional antifouling active compounds such as

20

4,5-dichloro-2-octyl-4-isothiazolin-3-one, diiodomethylparatryl sulphone, 2-(N,N-dimethylthiocarbamoylthio)-5-nitrothiazyl, potassium, copper, sodium and zinc salts of 2-pyridinethiol 1-oxide, pyridine-triphenylborane, tetrabutyl-distannoxane, 2,3,5,6-tetrachloro-4-(methylsulphonyl)-pyridine, 2,4,5,6-tetrachloroisophthalonitrile, tetramethylthiuram disulphide and 2,4,6-trichlorophenylmaleimide.

25

The antifouling compositions used comprise the active compound according to the invention of the compounds according to the invention in a concentration of 0.001 to 50% by weight, in particular 0.01 to 20% by weight.

30

Moreover, the antifouling compositions according to the invention comprise the customary components such as, for example, those described in Ungerer, *Chem. Ind.* **1985**, 37, 730-732 and Williams, *Antifouling Marine Coatings*, Noyes, Park Ridge, **1973**.

Besides the algicidal, fungicidal, molluscicidal active compounds and insecticidal active compounds according to the invention, antifouling paints comprise, in particular, binders.

5

Examples of recognized binders are polyvinyl chloride in a solvent system, chlorinated rubber in a solvent system, acrylic resins in a solvent system, in particular in an aqueous system, vinyl chloride/vinyl acetate copolymer systems in the form of aqueous dispersions or in the form of organic solvent systems, butadiene/styrene/acrylonitrile rubbers, drying oils such as linseed oil, resin esters or modified hardened resins in combination with tar or bitumens, asphalt and epoxy compounds, small amounts of chlorine rubber, chlorinated polypropylene and vinyl resins.

10

If appropriate, paints also comprise inorganic pigments, organic pigments or colorants which are preferably insoluble in salt water. Paints may furthermore comprise materials such as rosin to allow controlled release of the active compounds. Furthermore, the paints may comprise plasticizers, modifiers which affect the rheological properties and other conventional constituents. The compounds according to the invention or the abovementioned mixtures may also be incorporated into self-polishing antifouling systems.

20

The active compounds according to the invention are also suitable for controlling animal pests, in particular insects, arachnids and mites, which are found in enclosed spaces such as, for example, dwellings, factory halls, offices, vehicle cabins and the like. They can be employed in domestic insecticide products for controlling these pests alone or in combination with other active compounds and auxiliaries. They are active against sensitive and resistant species and against all development stages. These pests include:

25

30

From the order of the Scorpionidea, for example, *Buthus occitanus*.

From the order of the Acarina, for example, *Argas persicus*, *Argas reflexus*, *Bryobia* spp., *Dermanyssus gallinae*, *Glyciphagus domesticus*, *Ornithodoros moubat*, *Rhipicephalus sanguineus*, *Trombicula alfreddugesi*, *Neutrombicula autumnalis*, *Dermatophagoides pteronissimus* and *Dermatophagoides forinae*.

5 From the order of the Araneae, for example, *Aviculariidae* and *Araneidae*.

From the order of the Opiliones, for example, *Pseudoscorpiones chelifer*, *Pseudoscorpiones cheiridium* and *Opiliones phalangium*.

From the order of the Isopoda, for example, *Oniscus asellus* and *Porcellio scaber*.

10 From the order of the Diplopoda, for example, *Blaniulus guttulatus* and *Polydesmus* spp.

From the order of the Chilopoda, for example, *Geophilus* spp.

From the order of the Zygentoma, for example, *Ctenolepisma* spp., *Lepisma saccharina* and *Lepismodes inquilinus*.

15 From the order of the Blattaria, for example, *Blatta orientalis*, *Blattella germanica*, *Blattella asahinai*, *Leucophaea maderae*, *Panchlora* spp., *Parcoblatta* spp., *Periplaneta australasiae*, *Periplaneta americana*, *Periplaneta brunnea*, *Periplaneta fuliginosa* and *Supella longipalpa*.

From the order of the Saltatoria, for example, *Acheta domesticus*.

From the order of the Dermaptera, for example, *Forficula auricularia*.

20 From the order of the Isoptera, for example, *Kaloterms* spp. and *Reticulitermes* spp.

From the order of the Psocoptera, for example, *Lepinatus* spp. and *Liposcelis* spp.

From the order of the Coleptera, for example, *Anthrenus* spp., *Attagenus* spp., *Dermestes* spp., *Latheticus oryzae*, *Necrobia* spp., *Ptinus* spp., *Rhizopertha dominica*, *Sitophilus granarius*, *Sitophilus oryzae*, *Sitophilus zeamais* and *Stegobium paniceum*.

25 From the order of the Diptera, for example, *Aedes aegypti*, *Aedes albopictus*, *Aedes taeniorhynchus*, *Anopheles* spp., *Calliphora erythrocephala*, *Chrysozona pluvialis*, *Culex quinquefasciatus*, *Culex pipiens*, *Culex tarsalis*, *Drosophila* spp., *Fannia canicularis*, *Musca domestica*, *Phlebotomus* spp., *Sarcophaga carnaria*, *Simulium* spp., *Stomoxys calcitrans* and *Tipula paludosa*.

30 From the order of the Lepidoptera, for example, *Achroia grisella*, *Galleria mellonella*, *Plodia interpunctella*, *Tinea cloacella*, *Tinea pellionella* and *Tineola bisselliella*.

From the order of the Siphonaptera, for example, *Ctenocephalides canis*, *Ctenocephalides felis*, *Pulex irritans*, *Tunga penetrans* and *Xenopsylla cheopis*.

5 From the order of the Hymenoptera, for example, *Camponotus herculeanus*, *Lasius fuliginosus*, *Lasius niger*, *Lasius umbratus*, *Monomorium pharaonis*, *Paravespula* spp. and *Tetramorium caespitum*.

From the order of the Anoplura, for example, *Pediculus humanus capitis*, *Pediculus humanus corporis* and *Phthirus pubis*.

10 From the order of the Heteroptera, for example, *Cimex hemipterus*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus* and *Triatoma infestans*.

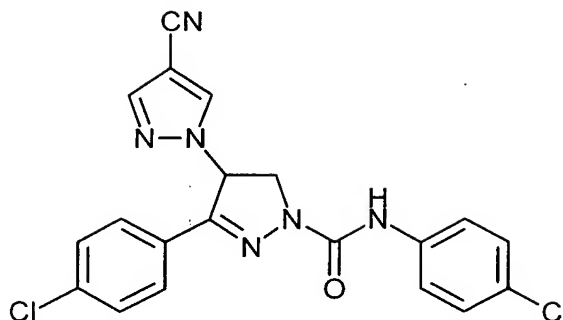
They are used in the household insecticides sector alone or in combination with other suitable active compounds such as phosphoric esters, carbamates, pyrethroids, growth regulators or active compounds from other known classes of insecticides.

15 They are used in aerosols, pressure-free spray products, for example pump and atomizer sprays, automatic fogging systems, foggers, foams, gels, evaporator products with evaporator tablets made of cellulose or polymer, liquid evaporators, gel and membrane evaporators, propeller-driven evaporators, energy-free, or passive, evaporation systems, moth papers, moth bags and moth gels, as granules or dusts, in
20 baits for spreading or in bait stations.

The preparation and the use of the compounds according to the invention is shown in the examples below.

Preparation Examples:

Example 1:



5

10

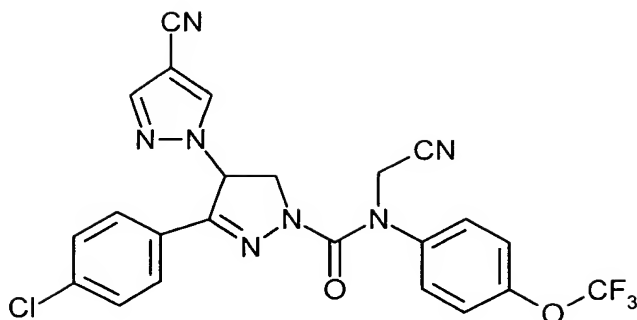
At 70°C, 0.63 g (4.1 mmol) of 4-chlorophenyl isocyanate is added to a mixture of 1.1 g (4.1 mmol) of 3-(4-chlorophenyl)-4-(4-cyanopyrazol-1-yl)-4,5-dihydro-1H-pyrazole (Ex. II-1), 0.1 ml of triethylamine and 80 ml of methyl tert-butyl ether. The mixture is stirred at 70°C for 15 minutes and then slowly cooled to room temperature. The precipitated product is filtered off with suction and washed with a little methyl tert-butyl ether.

15

This gives 1.4 g (80% of theory) of 4'-chloro-3-(4-chlorophenyl)-4-(4-cyanopyrazol-1-yl)-4,5-dihydro-1-pyrazolecarboxanilide of logP (pH 2) = 3.64.

Example 2:

(Process b)



5

At 0°C, 2.4 g of 3-(4-chlorophenyl)-4-(4-cyanopyrazol-1-yl)-4,5-dihydro-1-pyrazole-4'-trifluoromethoxycarboxanilide (5 mmol) and then 1.2 g (10 mmol) of bromoacetonitrile are added to a suspension of 0.2 g (5 mmol) of sodium hydride (60% in mineral oil) in 20 ml of tetrahydrofuran. The mixture is heated at reflux for 18 hours and then concentrated under reduced pressure. 50 ml of water are added to the residue, and the reaction product is extracted with ethyl acetate. The organic phase is dried over sodium sulphate and concentrated under reduced pressure. The residue is purified by preparative HPLC.

10

15

This gives 0.15 g (6% of theory) of 3-(4-chlorophenyl)-4-(cyanopyrazol-1-yl)-4,5-dihydro-1-pyrazole-(N-cyanomethyl)-4'-trifluoromethoxy carboxanilide of logP (pH 2) = 3.68.

(Process c)

20

At 0°C, 2.78 g (10 mmol) of N-cyanomethyl-N-(4-trifluoromethoxyphenyl)-carbamoyl chloride (Ex. Va-1) are added to a mixture of 2.7 g (10 mmol) of 3-(4-chlorophenyl)-4-(4-cyanopyrazol-1-yl)-4,5-dihydro-1H-pyrazole (Ex. II-1), 1.5 ml of triethylamine and 50 ml of methylene chloride. The mixture is stirred at room temperature for 18 hours and then washed twice with in each case 30 ml of water. The organic phase is dried over sodium sulphate and concentrated under reduced

25

pressure. The residue is stirred with ethanol, filtered off with suction and washed with ethanol.

This gives 4.05 g (79% of theory) of 3-(4-chlorophenyl)-4-(4-cyanopyrazol-1-yl)-4,5-dihydro-1-pyrazole-(N-cyanomethyl)-4'-trifluoromethoxycarboxanilide of logP (pH 2) = 3.68.

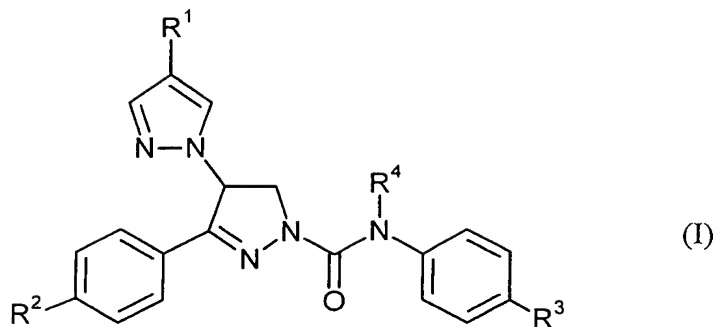
(Process c, one-pot process)

At 0°C, a solution of 34.56 g (0.16 mol) of N-cyanomethyl-(4-trifluoromethoxy)aniline (Ex. XII-1) and 16.5 g (0.163 mol) of triethylamine in 75 ml of methylene chloride are added dropwise to a solution of 16 g (0.054 mol) of triphosgene (bis-trichloromethyl carbonate) in 100 ml of methylene chloride, and the mixture is stirred at room temperature for half an hour. A solution of 43.4 g (0.16 mol) of 3-(4-chlorophenyl)-4-(4-cyanopyrazol-1-yl)-4,5-dihydro-1H-pyrazole (Ex. II-1) and 16.5 g (0.163 mol) of triethylamine in 75 ml of methylene chloride is added dropwise. The mixture is stirred at room temperature for 18 hours and then washed twice with in each case 100 ml of water. The organic phase is dried over sodium sulphate and concentrated under reduced pressure. The residue is stirred with ethanol, filtered off with suction and washed with ethanol.

This gives 65.3 g (79% of theory) of 3-(4-chlorophenyl)-4-(4-cyanopyrazol-1-yl)-4,5-dihydro-1-pyrazole-(N-cyanomethyl)-4-trifluoromethoxycarboxanilide of logP (pH 2) = 3.68.

The compounds of the formula (I) listed in Table 1 below are obtained analogously to Examples 1 and 2 and/or in accordance with the general statements about the preparation:

Table 1:

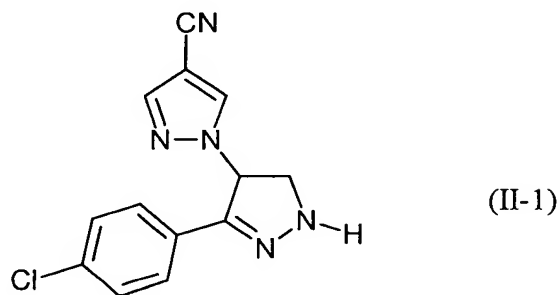


Ex. No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	logP (pH 2)/m.p.
3	CN	Cl	OCF ₃	H	3.91
4	CN	Cl	CF ₃	H	3.86
5	CN	Cl	SCF ₃	H	4.27
6	CN	Cl	OCF ₃	COOCH ₃	3.82
7	CN	Cl	OCF ₃	COOC ₂ H ₅	4.06
8	CN	Cl	OCF ₃	COOC ₄ H ₉ -t.	4.84
9	CN	Br	OCF ₃	H	4.00
10	CN	Br	SCF ₃	H	4.35
11	CN	Br	SO ₂ CF ₃	H	3.88
12	CN	Cl	SOCF ₃	H	3.28
13	CN	I	OCF ₃	H	4.12
14	CN	I	SCF ₃	H	4.48
15	CN	SCF ₃	OCF ₃	H	4.39
16	CN	SCF ₃	SCF ₃	H	4.73
17	COOCH ₃	Cl	OCF ₃	H	3.95
18	CN	Cl	SO ₂ CF ₃	H	3.78
19	CON(CH ₃) ₂	Cl	OCF ₃	H	3.27
20	CONHCH ₃	Cl	OCF ₃	H	3.07
21	CONHCH ₃	Cl	SCF ₃	H	3.39
22	CONHCH ₃	Cl	SO ₂ CF ₃	H	3.00
23	CONH ₂	Cl	OCF ₃	H	2.94
24	CONH ₂	Cl	SCF ₃	H	3.24

Ex. No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	logP (pH 2)/m.p.
25	CONH ₂	Cl	SO ₂ CF ₃	H	2.94
26	CON(CH ₃) ₂	Cl	SCF ₃	H	3.27
27	CON(CH ₃) ₂	Cl	SO ₂ CF ₃	H	3.27
28	CN	Cl	Br	H	3.73
29	CN	Cl	CN	H	3.00
30	CN	Cl	I	H	3.90
31	CN	Cl	Cl	CH ₂ CN	3.42
32	CN	Cl	SCF ₃	CH ₂ CN	3.90
33	CN	Br	OCF ₃	CH ₂ CN	3.75
34	CN	Br	SCF ₃	CH ₂ CN	3.99
35	CN	Br	CF ₃	CH ₂ CN	3.63
36	CN	Cl	CF ₃	CH ₂ CN	3.56
37	CN	Br	CF ₃	H	3.94
38	CN	F	Cl	H	m.p. 230°C
39	CN	F	OCF ₃	H	m.p. 214°C
40	CN	F	CF ₃	H	m.p. 234°C
41	COOCH ₃	Cl	SCF ₃	H	
42	COOCH ₃	Cl	SO ₂ CF ₃	H	
43	COOC ₂ H ₅	Cl	OCF ₃	H	
44	COOCH ₃	Br	OCF ₃	H	
45	CSNH ₂	Cl	OCF ₃	H	
46	CN	Br	Br	H	
47	CN	Br	I	H	

Preparation of the starting materials of the formula (II)

Example (II-1):

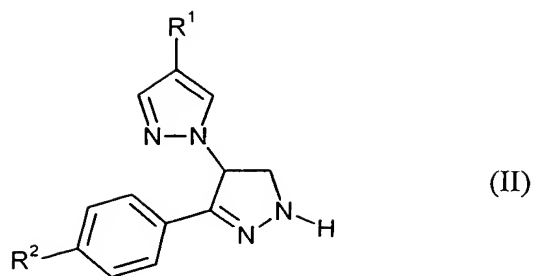


At room temperature, 2.16 g (0.021 mol) of bis-dimethylaminomethane are added to a solution of 5 g (0.02 mol) of 2-(4-cyanopyrazol-1-yl)-4'-chloroacetophenone (Ex. VI-1) in 50 ml of methylene chloride, and the mixture is heated at reflux for 18 hours. The solvent is then distilled off under reduced pressure and the residue is dissolved in 50 ml of ethanol. 1.13 g (0.0226 mol) of hydrazine hydrate are added, and the reaction mixture is then stirred at 30°C for 3 hours. The precipitated product is filtered off with suction and washed with a little cold ethanol and with water.

This gives 3.3 g (61% of theory) of 3-(4-chlorophenyl)-4-(4-cyanopyrazol-1-yl)-4,5-dihydro-1H-pyrazole of $\log P$ (pH 2) = 2.11.

The compounds of the formula (II) listed in Table 2 below are obtained analogously to Example (II-1) and/or in accordance with the general statements on the preparation:

Table 2:

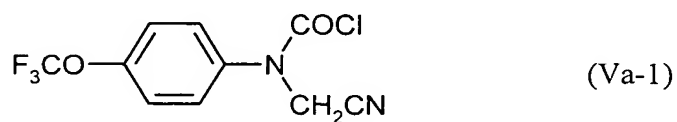


Ex. No.	R ¹	R ²	logP (pH 2)
II-2	CN	Br	2.20
II-3	CN	I	2.33
II-4	CN	SCF ₃	2.78
II-5	COOCH ₃	Cl	2.13
II-6	CON(CH ₃) ₂	Cl	1.54
II-7	CONHCH ₃	Cl	1.38
II-8	CONH ₂	Cl	1.28
II-9	COOC ₂ H ₅	Cl	
II-10	COOCH ₃	Br	
II-11	CSNH ₂	Cl	

5

Preparation of the starting materials of the formula (V)

Example (Va-1)



10

At 0°C, a solution of 20.7 g (0.0958 mol) of N-cyanomethyl-4-trifluoromethoxyaniline (Ex. XII-1) and 11.6 g (0.115 mol) of triethylamine in 150 ml of toluene is added dropwise to a solution of 10.4 g (0.105 mol) of phosgene

in 100 ml of toluene, and the mixture is stirred at room temperature for 18 hours. Excess phosgene is then flushed out. The mixture is washed with water, the organic phase is dried over sodium sulphate and the solvent is then distilled off under reduced pressure.

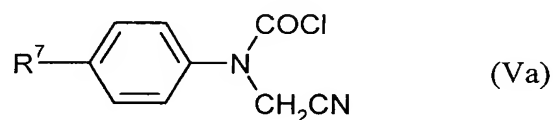
5

This gives 26.3 g (94% of theory) of N-cyanomethyl-N-(4-trifluoromethoxy)phenyl-carbamoyl chloride of refractive index n_D^{20} 1.4816.

10

The compounds of the formula (Va) listed in Table 4 below are obtained analogously to Example (Va-1) and/or in accordance with the general statements about the preparation:

Table 3



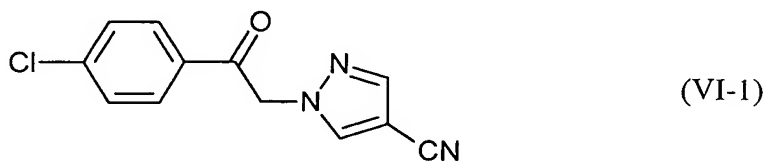
15

Ex. No.	R ⁷	Refractive index n_D^{20}
Va-2	SCF ₃	1.5166
Va-3	CF ₃	1.4859
Va-4	OCF ₂ CHF ₂	

Preparation of the intermediates of the formula (VI)

Example (VI-1):

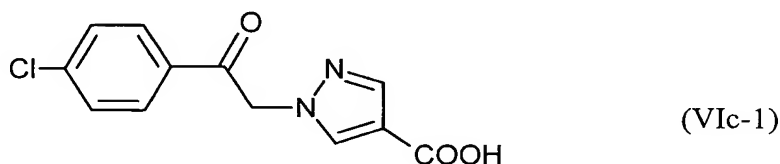
20



A mixture of 9.3 g (0.04 mol) of 2-bromo-4'-chloroacetophenone, 3.9 g (0.042 mol) of 4-cyanopyrazole (preparation see JP H59-196868), 6.1 g (0.044 mol) of potassium carbonate and 50 ml of acetonitrile is stirred at room temperature for 16 hours. About 200 ml of water are then added to the reaction mixture and the precipitated product is filtered off with suction and washed with water. This gives 9.5 g (97% of theory) of 2-(4-cyanopyrazol-1-yl)-4'-chloroacetophenone of logP (pH 2) = 2.20.

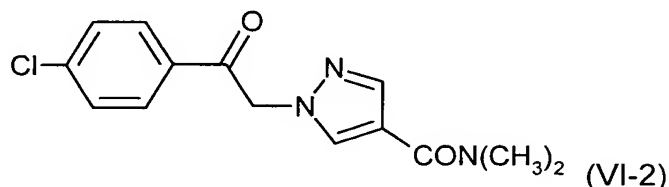
Example (VI-2):

Step 1:



A mixture of 15 g (0.061 mol) of 2-(4-cyanopyrazol-1-yl)-4'-chloroacetophenone, 50 ml of concentrated hydrochloric acid and 50 ml of acetic acid is boiled at reflux at 5 hours. The reaction mixture is then diluted with water and the precipitated product is filtered off with suction and washed with water. This gives 14.4 g (89% of theory) of 1-(4-chlorophenacyl)-pyrazole-4-carboxylic acid of logP (pH 2) = 1.67.

Step 2:

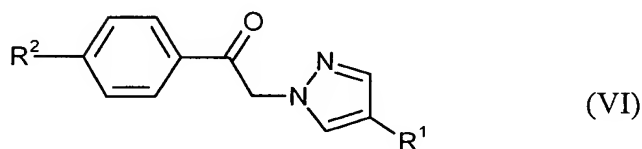


2 to 3 drops of dimethylformamide and then 6 g (0.05 mol) of thionyl chloride are added to a solution of 7.9 g (0.03 mol) of 1-(4-chlorophenacyl)-pyrazole-4-carboxylic acid in 50 ml of methylene chloride. The mixture is boiled at reflux for 3 hours and then concentrated under reduced pressure. The residue is dissolved in 30 ml of tetrahydrofuran, and this solution is added dropwise to 30 ml of dimethylamine

solution (40% in water). The mixture is stirred at room temperature for 2 hours, and the solvent is then evaporated under reduced pressure. 100 ml of water are added to the residue, and the mixture is extracted with ethyl acetate. The organic phase is dried over sodium sulphate and concentrated under reduced pressure. This gives 2.8 g (32% of theory) of N,N-dimethyl-1-(4-chlorophenacyl)-pyrazole-4-carboxamide of logP (pH 2) = 1.62.

The compounds of the formula (VI) listed in Table 3 below are obtained analogously to Examples (VI-1) and (VI-2) and/or in accordance with the general statements about the preparation:

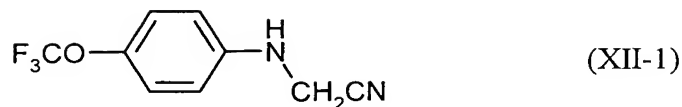
Table 4:



Ex. No.	R ¹	R ²	logP (pH 2)
VI-3	CN	Br	2.31
VI-4	CN	I	2.47
VI-5	CN	SCF ₃	2.91
VI-6	COOCH ₃	Cl	2.20
VI-7	CONHCH ₃	Cl	1.44
VI-8	CONH ₂	Cl	1.33
VI-9	COOC ₂ H ₅	Cl	
VI-10	COOCH ₃	Br	
VI-11	CSNH ₂	Cl	

Preparation of the intermediates of the formula (XII)

Example (XII-1)

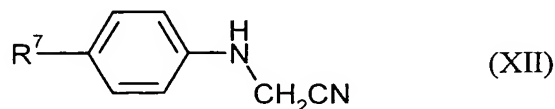


At 15°C, 7.9 g (0.26 mol) of paraformaldehyde are added to a solution of 44 g (0.25 mol) of 4-trifluoromethoxyaniline in 200 ml of acetic acid, and a solution of 20.6 g (0.318 mol) of potassium cyanide in 50 ml of water is then added dropwise at 15-20°C. The mixture is stirred at 30°C for 18 hours. The solvent is then distilled off under reduced pressure, about 200 ml of water are added to the residue and the precipitated product is filtered off with suction and washed well with water.

This gives 52.4 g (97% of theory) of N-cyanomethyl-4-trifluoromethoxyaniline in the form of colourless crystals of logP (pH 2) = 2.49.

The compounds of the formula (XII) listed in Table 5 are obtained analogously to Example (XII-1) and/or in accordance with the general statements about the preparation:

Table 5:



Ex. No.	R ⁷	logP (pH 2)
XII-2	SCF ₃	2.82
XII-3	CF ₃	2.36
XII-4	OCF ₂ CHF ₂	

The logP values given in the Preparation Examples and Tables above are determined in accordance with EEC Directive 79/831 Annex V.A8 by HPLC (High Performance Liquid Chromatography) using a reversed-phase column (C 18). Temperature: 43°C.

- 5 The determination in the acidic range is carried out at pH 2.3 using the mobile phases 0.1% aqueous phosphoric acid and acetonitrile; linear gradient from 10% acetonitrile to 90% acetonitrile.

- 10 Calibration is carried out using unbranched alkan-2-ones (having 3 to 16 carbon atoms) with known logP values (determination of the logP values by the retention times using linear interpolation between two successive alkanones).

Use Examples:

Example A

5 Diabrotica Test (larvae in soil)

Solvent: 7 parts by weight of dimethylformamide

Emulsifier: 2 parts by weight of alkylaryl polyglycol ether

10 To produce a suitable preparation of active compound, 1 part by weight of active compound is mixed with the stated amounts of solvent and emulsifier, and the concentrate is diluted with emulsifier-containing water to the desired concentration.

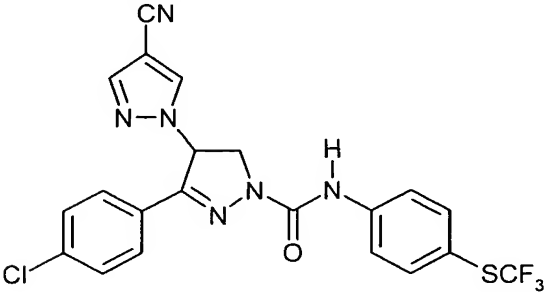
Pots filled with soil are watered with the preparation of active compound.

15 Immediately after the preparation, 5 maize corns are placed into each pot and, after 3 days, the *Diabrotica balteata* larvae are placed on the treated soil. The stated concentration refers to the amount of active compound per volume unit in the soil (mg/l).

20 After the desired period of time, the maize plants that have emerged are counted and the efficacy is calculated. 100% means that all maize plants have emerged; 0% means that none of the maize plants have emerged.

25 Active compounds, active compound concentration and test results are shown in the Table below.

Table A
plant-damaging insects
Diabrotica Test

Active compound	Concentration of active compound in ppm	Kill rate in % after 10 ^d
	20	100

Example B

Heliothis virescens Test

5 Solvent: 30 parts by weight of dimethylformamide
 Emulsifier: 1 part by weight of alkylaryl polyglycol ether

10 To produce a suitable preparation of active compound, 1 part by weight of active compound is mixed with the stated amounts of solvent and emulsifier, and the concentrate is diluted with emulsifier-containing water to the desired concentration.

15 Soyabean shoots (Glycine max) are treated by being dipped into the preparation of active compound of the desired concentration and are populated with *Heliothis virescens* caterpillars while the leaves are still moist.

After the desired period of time, the kill in % is determined. 100% means that all caterpillars have been killed; 0% means that none of the caterpillars have been killed.

20 Active compounds, active compound concentration and test results are shown in the Table below.

Table B
plant-damaging insects
***Heliothis virescens* Test**

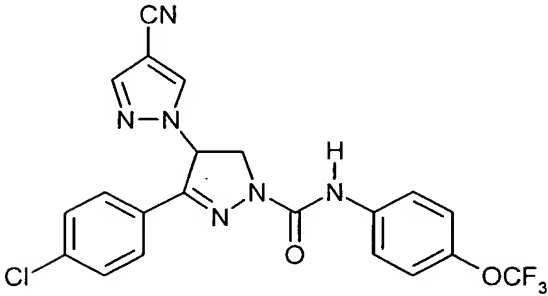
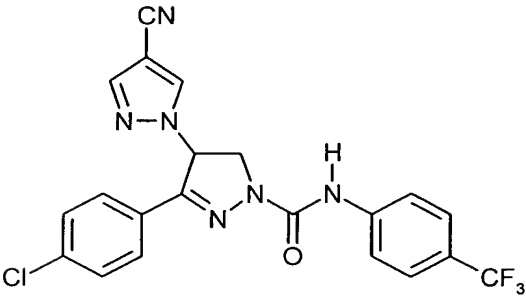
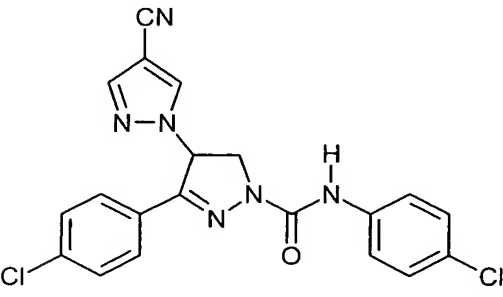
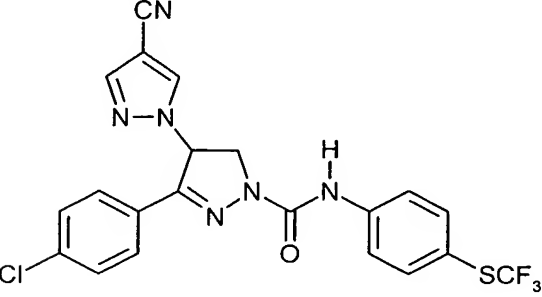
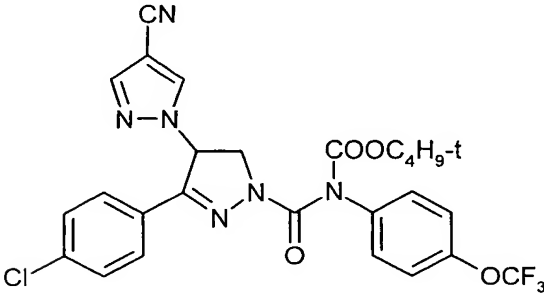
Active compounds	Concentration of active compound in ppm	Kill rate in % after 7 ^d
	500	100
	500	100
	500	100
	500	100

Table B
plant-damaging insects
***Heliothis virescens* Test**

Active compounds	Concentration of active compound in ppm	Kill rate in % after 7 ^d
	500	100

Example C

Phaedon Larvae Test

- 5 Solvent: 7 parts by weight of dimethylformamide
 Emulsifier: 2 parts by weight of alkylaryl polyglycol ether

10 To produce a suitable preparation of active compound, 1 part by weight of active compound is mixed with the stated amounts of solvent and emulsifier, and the concentrate is diluted with emulsifier-containing water to the desired concentration.

15 Cabbage leaves (*Brassica oleracea*) are treated by being dipped into the preparation of active compound of the desired concentration and are populated with larvae of the mustard beetle (*Phaedon cochleariae*) while the leaves are still moist.

After the desired period of time, the kill in % is determined. 100% means that all beetle larvae have been killed; 0% means that none of the beetle larvae have been killed.

20 Active compounds, active compound concentration and test results are shown in the Table below.

Table C
plant-damaging insects
Phaedon Larvae Test

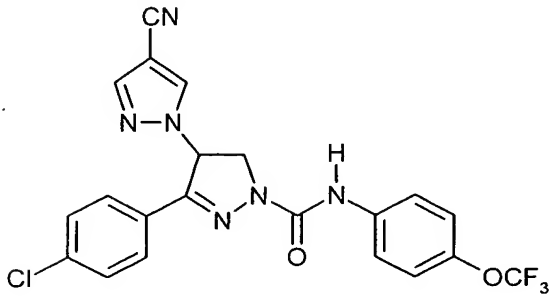
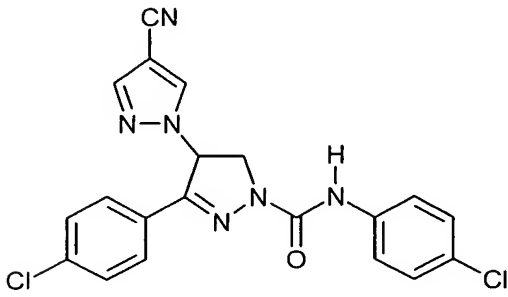
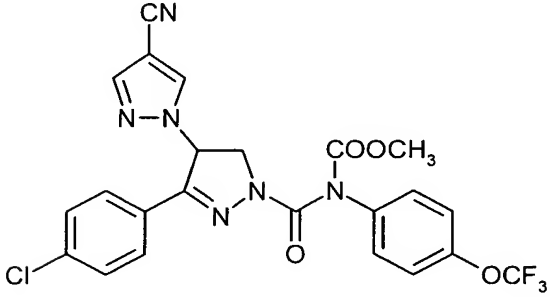
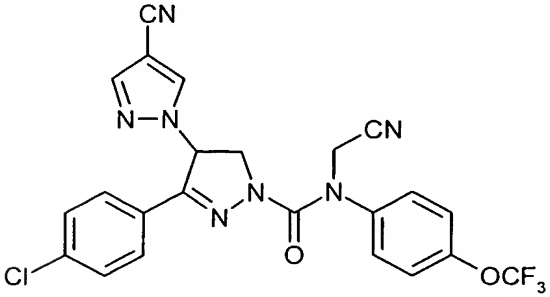
Active compounds	Concentration of active compound in ppm	Kill rate in % after 7 ^d
	500	100
	500	100
	500	100
	500	100

Table C
plant-damaging insects
Phaedon Larvae Test

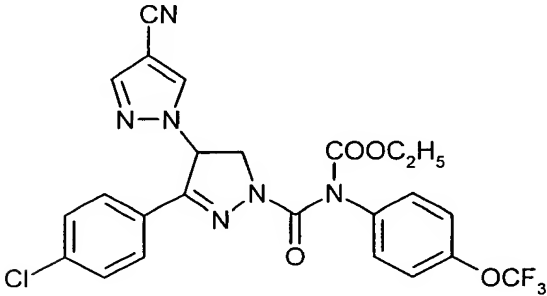
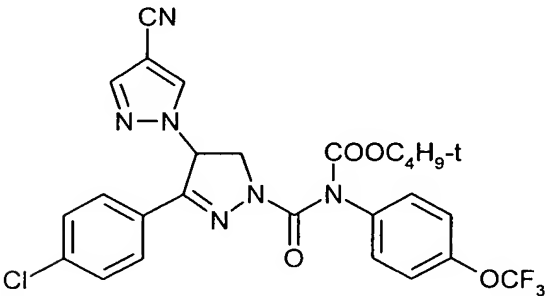
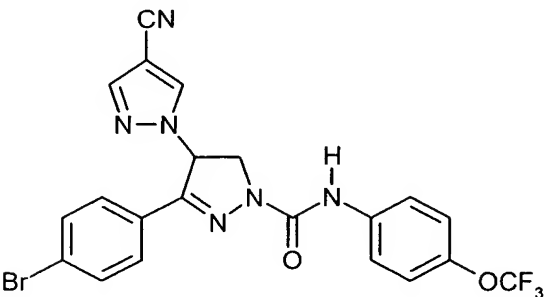
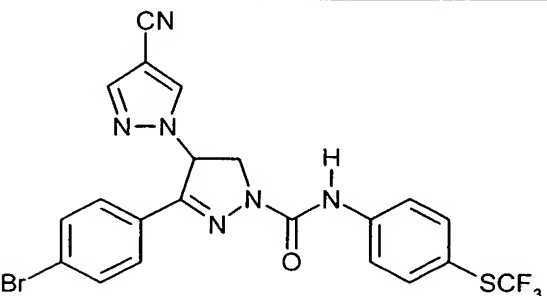
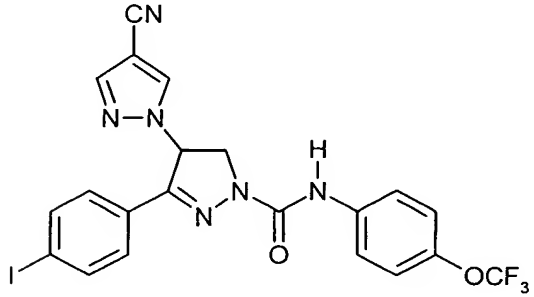
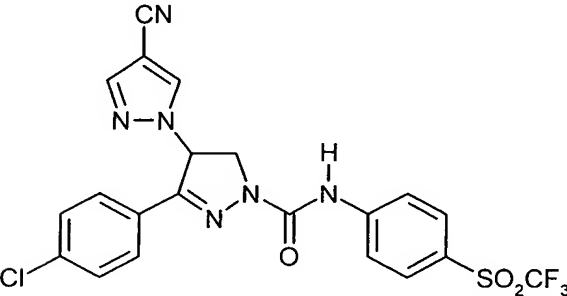
Active compounds	Concentration of active compound in ppm	Kill rate in % after 7 ^d
	500	100
	500	100
	500	100
	500	100

Table C
plant-damaging insects
Phaedon Larvae Test

Active compounds	Concentration of active compound in ppm	Kill rate in % after 7 ^d
	500	100
	500	100

Example D

Plutella Test

- 5 Solvent: 30 parts by weight of dimethylformamide
 Emulsifier: 1 part by weight of alkylaryl polyglycol ether

10 To produce a suitable preparation of active compound, 1 part by weight of active compound is mixed with the stated amounts of solvent and emulsifier, and the concentrate is diluted with emulsifier-containing water to the desired concentration.

15 Cabbage leaves (*Brassica oleracea*) are treated by being dipped into the preparation of active compound of the desired concentration and are populated with caterpillars of the diamond back moth (*Plutella xylostella*) while the leaves are still moist.

After the desired period of time, the kill in % is determined. 100% means that all caterpillars have been killed; 0% means that none of the caterpillars have been killed.

20 Active compounds, active compound concentration and test results are shown in the Table below.

Table D
plant-damaging insects
Plutella Test

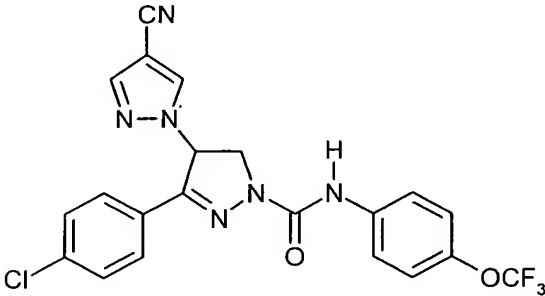
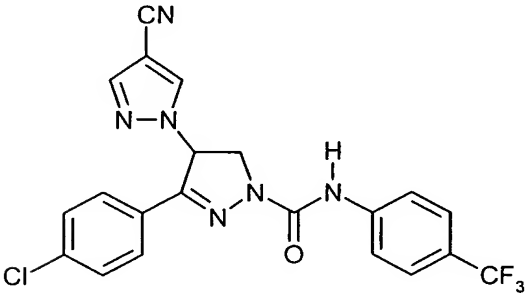
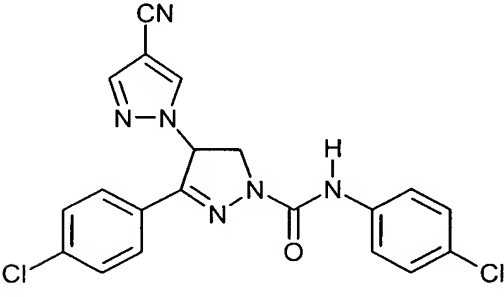
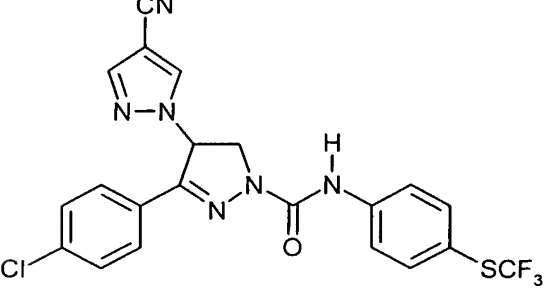
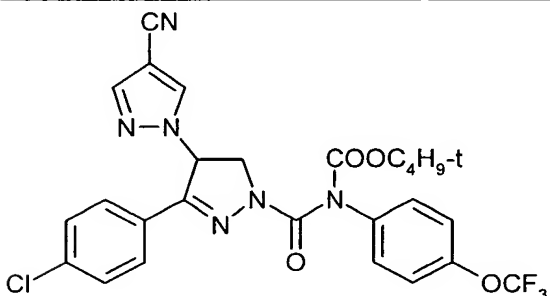
Active compounds	Concentration of active compound in ppm	Kill rate in % after 7 ^d
	500	100
	500	100
	500	100
	500	100

Table D
plant-damaging insects
Plutella Test

Active compounds	Concentration of active compound in ppm	Kill rate in % after 7 ^d
	500	100

Example E

Spodoptera exigua Test

- 5 Solvent: 30 parts by weight of dimethylformamide
 Emulsifier: 1 part by weight of alkylaryl polyglycol ether

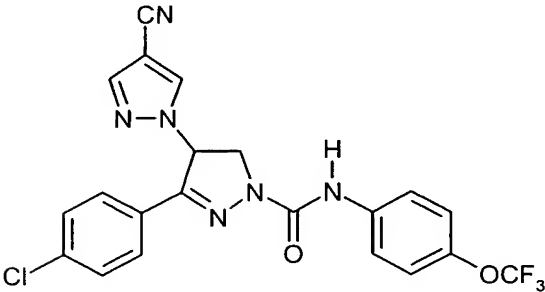
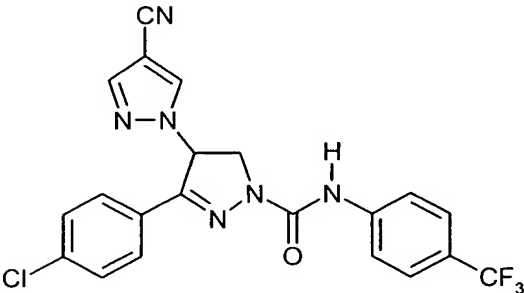
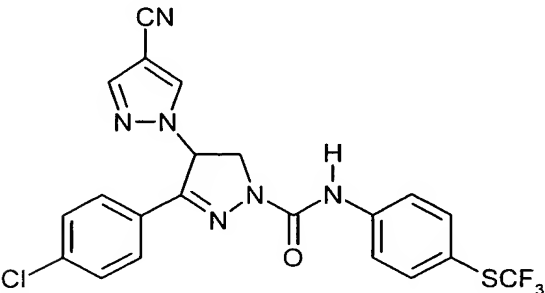
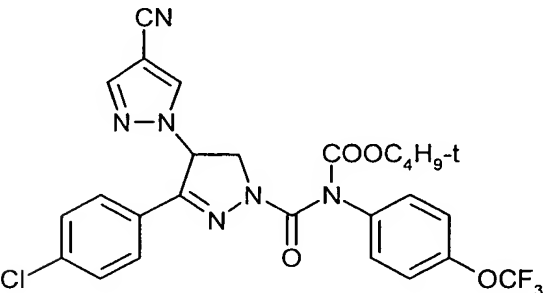
10 To produce a suitable preparation of active compound, 1 part by weight of active compound is mixed with the stated amounts of solvent and emulsifier, and the concentrate is diluted with emulsifier-containing water to the desired concentration.

15 Cabbage leaves (*Brassica oleracea*) are treated by being dipped into the preparation of active compound of the desired concentration and are populated with caterpillars of the army worm (*Spodoptera exigua*) while the leaves are still moist.

After the desired period of time, the kill in % is determined. 100% means that all caterpillars have been killed; 0% means that none of the caterpillars have been killed.

20 Active compounds, active compound concentration and test results are shown in the Table below.

Table E
plant-damaging insects
Spodoptera exigua Test

Active compounds	Concentration of active compound in ppm	Kill rate in % after 7 ^d
	500	100
	500	100
	500	100
	500	100

Example F

Spodoptera frugiperda Test

- 5 Solvent: 30 parts by weight of dimethylformamide
 Emulsifier: 1 part by weight of alkylaryl polyglycol ether

10 To produce a suitable preparation of active compound, 1 part by weight of active compound is mixed with the stated amounts of solvent and emulsifier, and the concentrate is diluted with emulsifier-containing water to the desired concentration.

15 Cabbage leaves (*Brassica oleracea*) are treated by being dipped into the preparation of active compound of the desired concentration and are populated with caterpillars of the army worm (*Spodoptera frugiperda*) while the leaves are still moist.

After the desired period of time, the kill in % is determined. 100% means that all caterpillars have been killed; 0% means that none of the caterpillars have been killed.

20 Active compounds, active compound concentration and test results are shown in the Table below.

Table F
plant-damaging insects
Spodoptera frugiperda Test

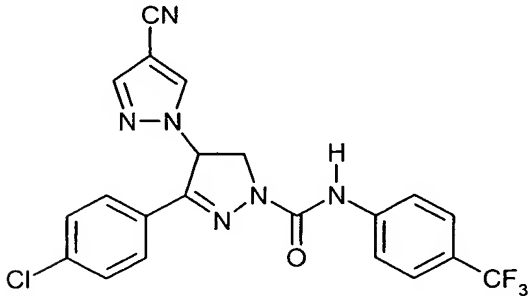
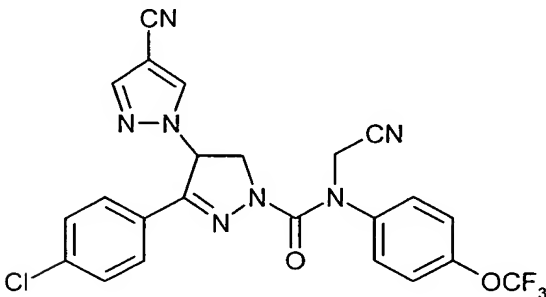
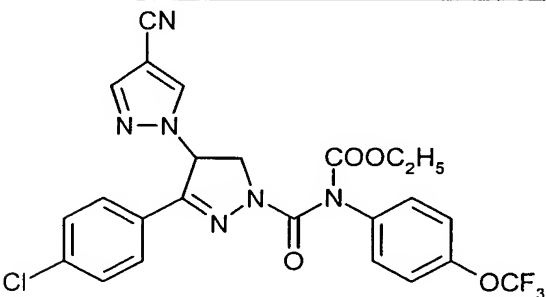
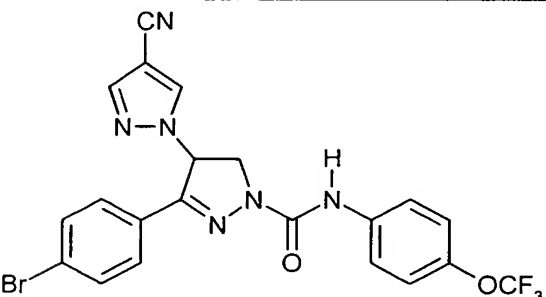
Active compounds	Concentration of active compound in ppm	Kill rate in % after 7 ^d
	500	100
	500	100
	500	100
	500	100

Table F
plant-damaging insects
Spodoptera frugiperda Test

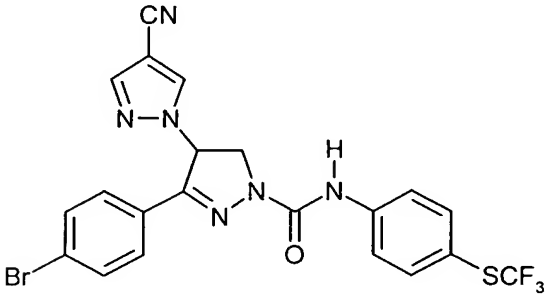
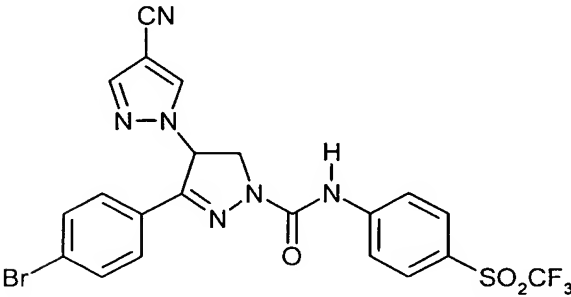
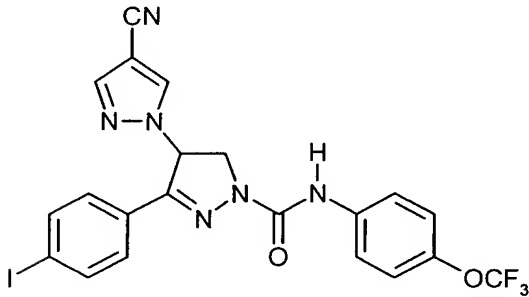
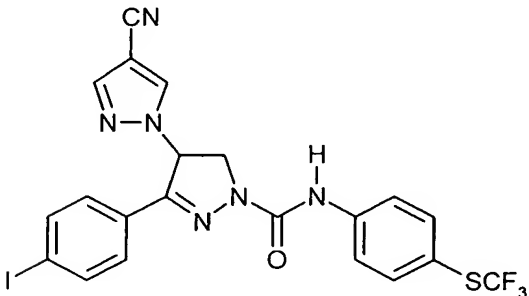
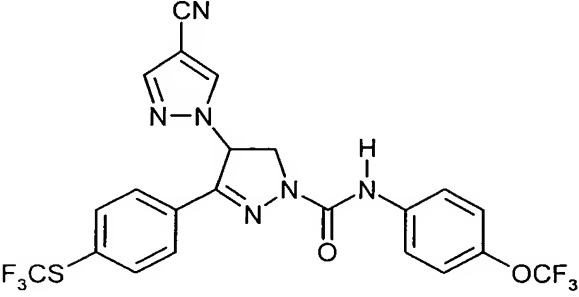
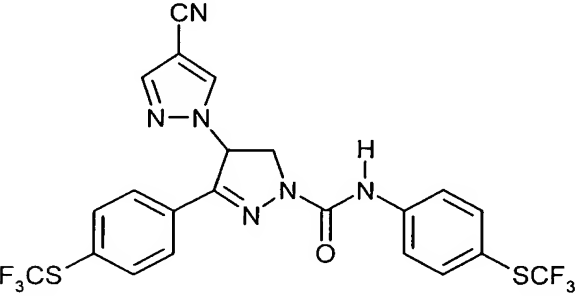
Active compounds	Concentration of active compound in ppm	Kill rate in % after 7 ^d
	500	100
	500	100
	500	100
	500	100

Table F
plant-damaging insects
***Spodoptera frugiperda* Test**

Active compounds	Concentration of active compound in ppm	Kill rate in % after 7 ^d
	500	100
	500	100

Example G

Test for persistency: *Heliothis virescens*

- 5 Solvent: 4 parts by weight of acetone
Emulsifier: 1 part by weight of alkylaryl polyglycol ether

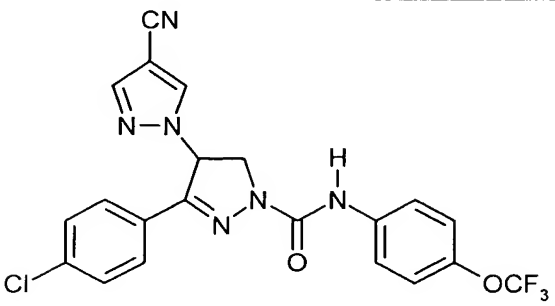
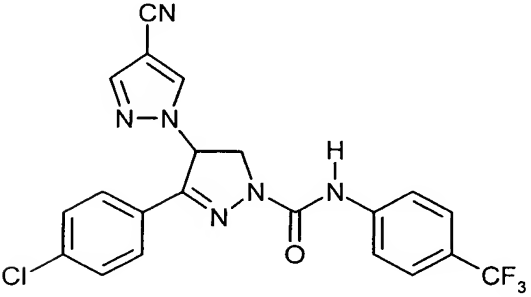
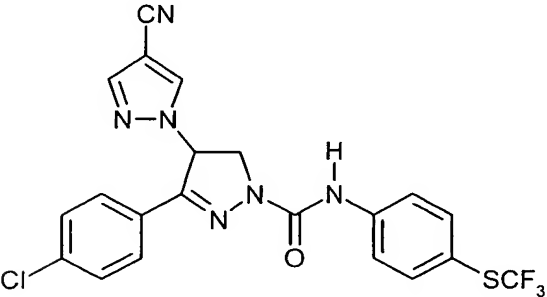
To produce a suitable preparation of active compound, 1 part by weight of active compound is mixed with the stated amounts of solvent and emulsifier, and the
10 concentrate is diluted with emulsifier-containing water to the desired concentration.

Cotton plants (*Gossypium hirsutum*) are sprayed with a preparation of active compound of the desired concentration. After the stated number of days, *Heliothis virescens* larvae are, in infection chambers, placed on the treated leaves.

15 After the desired period of time, the kill in % is determined. 100% means that all caterpillars have been killed; 0% means that none of the caterpillars have been killed.

20 Active compounds, active compound concentration and test results are shown in the Table below.

Table G
plant-damaging insects
Test for persistency: *Heliothis virescens*

Active compounds	Concentration of active compound in ppm	Kill rate in % 7 ^d after infection		
	20	infection after: 5 ^d 12 ^d 19 ^d 100 90 100		
	20	infection after: 5 ^d 12 ^d 19 ^d 100 100 90		
	20	infection after: 5 ^d 12 ^d 19 ^d 80 70 90		

Example H

Test for persistency: *Spodoptera frugiperda*

- 5 Solvent: 4 parts by weight of acetone
 Emulsifier: 1 part by weight of alkylaryl polyglycol ether

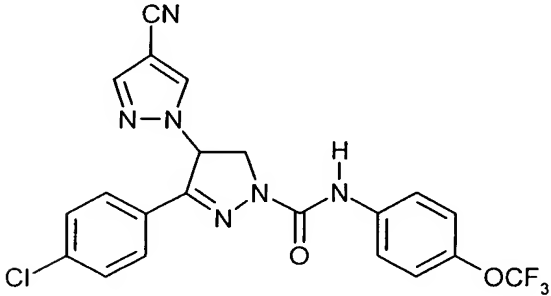
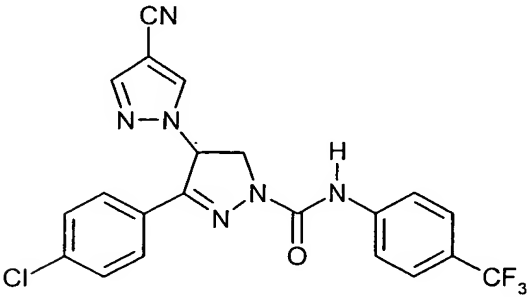
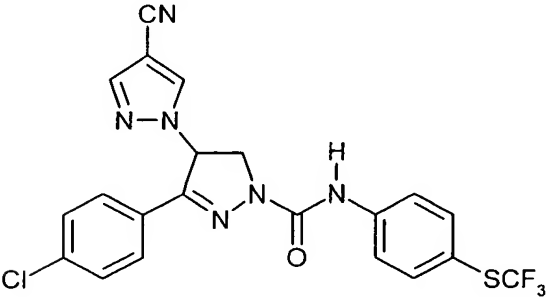
10 To produce a suitable preparation of active compound, 1 part by weight of active compound is mixed with the stated amounts of solvent and emulsifier, and the concentrate is diluted with emulsifier-containing water to the desired concentration.

15 Cotton plants (*Gossypium hirsutum*) are sprayed with a preparation of active compound of the desired concentration. After the stated number of days, larvae of the army worm (*Spodoptera frugiperda*) are, in infection chambers, placed on the treated leaves.

After the desired period of time, the kill in % is determined. 100% means that all caterpillars have been killed; 0% means that none of the caterpillars have been killed.

20 Active compounds, active compound concentration and test results are shown in the Table below.

Table H
plant-damaging insects
Test for persistency: *Spodoptera frugiperda*

Active compounds	Concentration of active compound in ppm	Kill rate in % 7 ^d after infection
	20	infection after: 5 ^d 12 ^d 19 ^d 100 100 100
	20	infection after: 5 ^d 12 ^d 19 ^d 100 100 100
	20	infection after: 5 ^d 12 ^d 19 ^d 90 100 100

Example I

Diabrotica balteata Test (larvae in soil)

Critical concentration test / soil insects – treatment of transgenic plants

5

Solvent: 7 parts by weight of dimethylformamide

Emulsifier: 1 part by weight of alkylaryl polyglycol ether

10 To produce a suitable preparation of active compound, 1 part by weight of active compound is mixed with the stated amount of solvent, the stated amount of emulsifier is added and the concentrate is diluted with water to the desired concentration.

15 The preparation of active compound is poured onto the soil. Here, the concentration of the active compound in the preparation is virtually immaterial, only the amount by weight of active compound per volume unit of soil, which is stated in ppm (mg/l), matters. The soil is filled into 0.25 l pots, and these are allowed to stand at 20°C.

20 Immediately after the preparation, 5 pregerminated maize corns of the cultivar YIELD GUARD (trade mark of Monsanto Comp., USA) are placed into each pot. After 2 days, the appropriate test insects are placed into the treated soil. After a further 7 days, the efficacy of the active compound is determined by counting the maize plants that have emerged (1 plant = 20% activity).

Example J

Heliothis virescens Test (treatment of transgenic plants)

- 5 Solvent: 7 parts by weight of dimethylformamide
 Emulsifier: 1 part by weight of alkylaryl polyglycol ether

10 To produce a suitable preparation of active compound, 1 part by weight of active compound is mixed with the stated amount of solvent and the stated amount of emulsifier, and the concentrated is diluted with water to the desired concentration.

15 Soyabean shoots (Glycine max) of the cultivar Roundup Ready (trade mark of Monsanto Comp., USA) are treated by being dipped into the preparation of active compound of the desired concentration and are populated with the tobacco bud worm *Heliothis virescens* while the leaves are still moist.

After the desired period of time, the kill in % is determined. 100% means that all caterpillars have been killed; 0% means that none of the caterpillars have been killed.

Example K

Blowfly larvae test / development-inhibitory action

5 Test animals: *Lucilia cuprina* larvae
 Solvent: Dimethyl sulphoxide

20 mg of active compound are dissolved in 1 ml of dimethyl sulphoxide. More dilute concentrations are prepared by dilution with distilled water.

10

About 20 *Lucilia cuprina* larvae are introduced into a test tube which contains about 1 cm³ of horsemeat and 0.5 ml of the preparation of active compound to be tested. The activity of the preparation of active compound is determined after 24 and 48 hours. The test tubes are transferred into a beaker whose bottom is covered with sand. After a further 2 days, the test tubes are removed and the pupae are counted.

15

The activity of the preparation of active compound is assessed using the number of flies that have hatched after 1.5 times the development period of an untreated control. 100 % means that none of the flies have hatched; 0 % means that all of the flies have hatched normally.

20

Active compounds, active compound concentrations and test results are shown in the table below.

Table K-1
Blowfly larvae test / development-inhibitory action

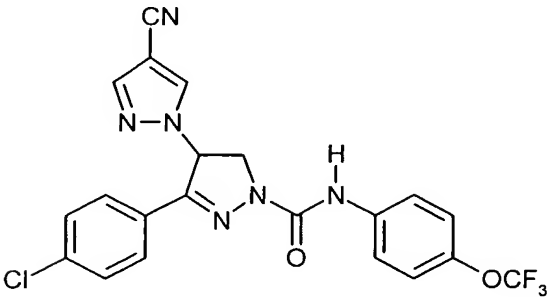
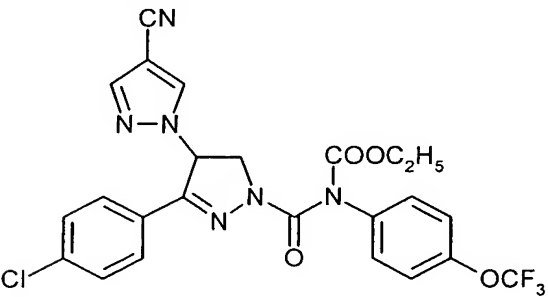
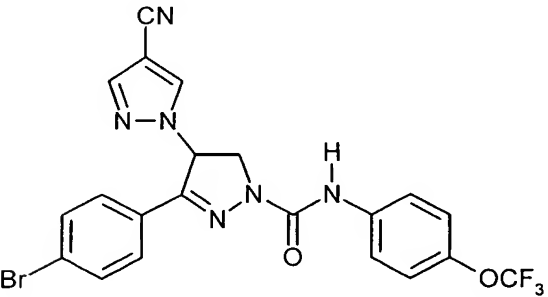
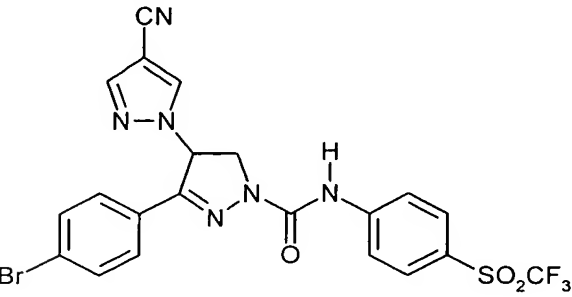
active compound	concentration in ppm	activity/kill rate in % after 48 h
	100/20	100/100
Error! Not a valid link.	100/20	100/100
	100	100
	100/20	100/100
	100/20	100/100

Table K-1
Blowfly larvae test / development-inhibitory action

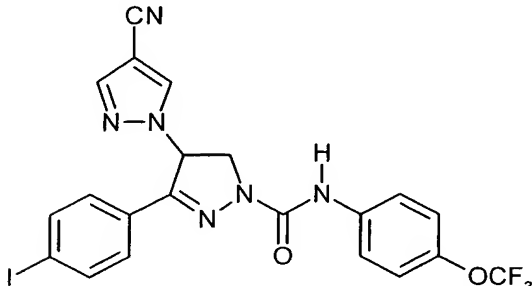
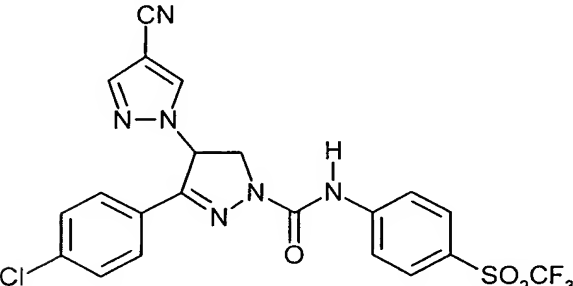
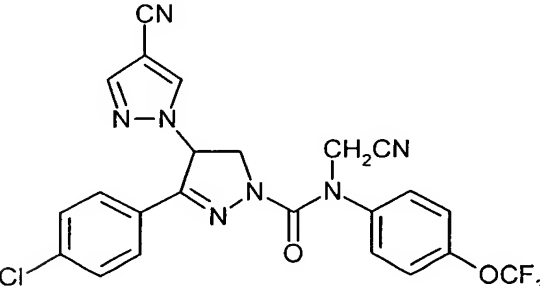
active compound	concentration in ppm	activity/ kill rate in % after 48 h
	100/20	100/100
	100/20	100/100
	100/20	100/100

Table K-2
Blowfly larvae test / development-inhibitory action

active compound	concentration in ppm	activity/ kill rate in % after 14 d
-----------------	----------------------	---

Table K-2
Blowfly larvae test / development-inhibitory action

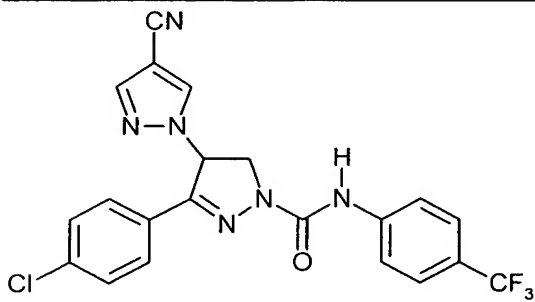
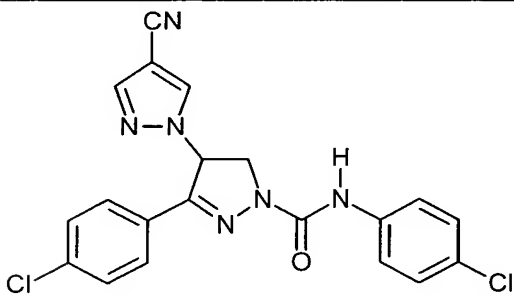
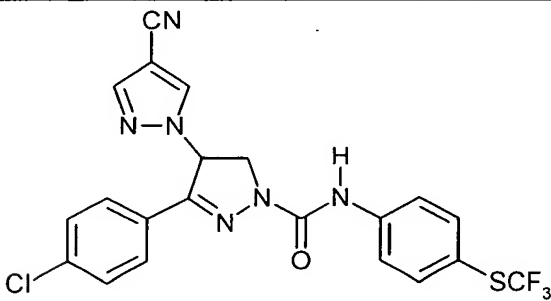
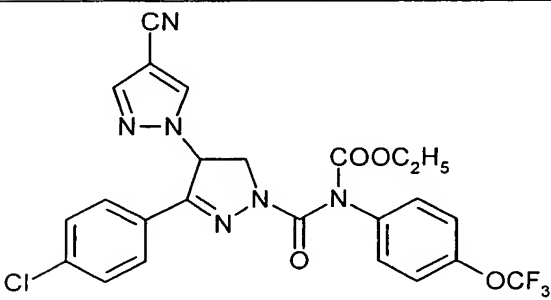
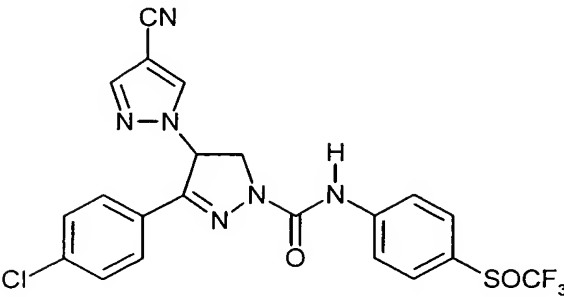
active compound	concentration in ppm	activity/ kill rate in % after 14 d
	100/20	100/100
	100/20	100/100
	100/20	100/100
	20	100

Table K-2
Blowfly larvae test / development-inhibitory action

active compound	concentration in ppm	activity/ kill rate in % after 14 d
 <chem>Clc1ccc(cc1)C2=NN(C3=CC=C(C=C3)S(=O)(=O)C(F)(F)F)C2n4cc(C#N)cn4</chem>	100/20	100/100

Example L

Test with *Boophilus microplus* resistant / SP-resistant Parkhurst-strain

5 Test animals: adult sucked female
 Solvent: Dimethyl sulphoxide

20 mg of active compound are dissolved in 1 ml of dimethyl sulphoxide. More dilute concentrations are prepared by dilution with the same solvent.

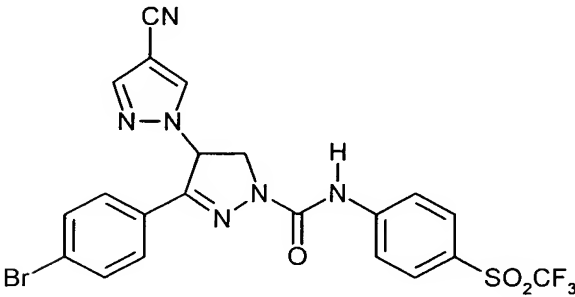
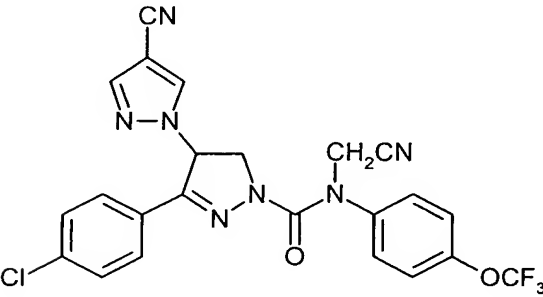
10

The test is carried out in 5-fold determination. 1 µl of the solution is injected into the abdomen, the animals are transferred into dishes and are stored in an air-conditioned room. The control of activity is made after 7 days for oviposition of fertile eggs. Eggs whose fertility cannot be seen from the outside are stored in glass tubes in a climate chamber until the larvae have been hatched. An activity of 100 % means, that no tick has hatched fertile eggs.

15

Active compounds, active compound concentrations and test results are shown in the table below.

Table L
Test with *Boophilus microplus* resistant / SP-resistant Parkhurst-strain

active compound	concentration μg animal	activity/ kill rate in %
 <chem>N#Cc1ccnnc1N2C(=NN2C(=N3C(=CN3)C4=CC=C(C=C4)Br)C(=O)N5C=CC=C(C=C5)S(=O)(=O)C(F)(F)F)</chem>	100	100
 <chem>N#Cc1ccnnc1N2C(=NN2C(=N3C(=CN3)C4=CC=C(C=C4)Cl)C(=O)N5C=CC=C(C=C5)OC(F)(F)F)CC#N</chem>	100	100

Example M

Test with flies (*Musca domestica*)

- 5 Test animals: adult *Musca domestica*, strain Reichswald (OP, SP,
 carbamate-resistant)
 Solvent: Dimethyl sulphoxide

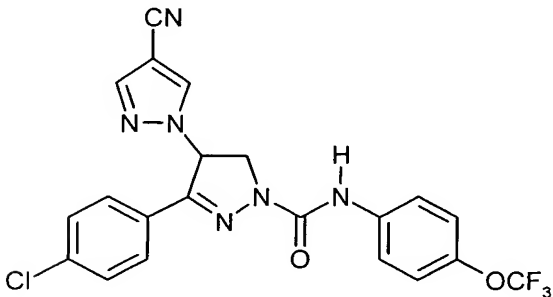
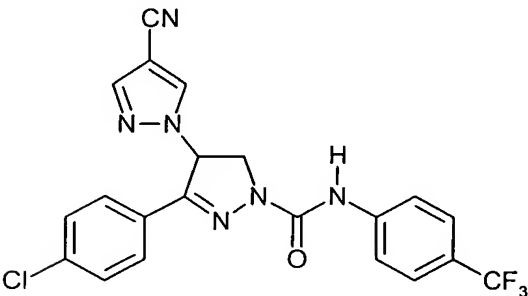
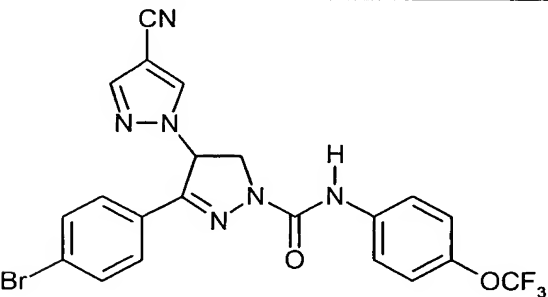
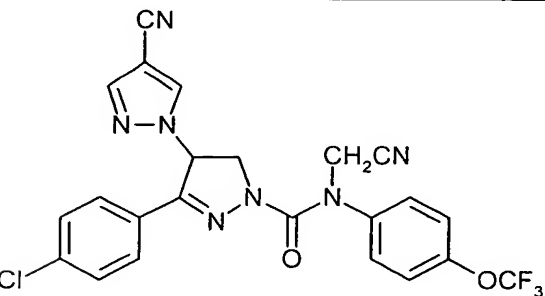
10 20 mg of active compound are dissolved in 1 ml of dimethyl sulphoxide. More dilute
 concentrations are prepared by dilution with distilled water.

15 2 ml of the preparation of active compound are pipetted onto a filter paper dish (Ø
 9.5 cm), which are placed in a Petri dish of corresponding diameter. After drying of
 the filter dishes 25 test animals are transferred in the Petri dishes and covered.

15 After 1, 3, 5, 24 and 48 hours (or after the times given in the tables below) the
 activity of the preparation of active compound is determined. 100 % means, that all
 flies have been killed, 0 % means, that none of the flies have been killed.

20 Active compounds, active compound concentrations and test results are shown in the
 table below.

Table M
Test with flies (*Musca domestica*)

active compound	concentration in ppm	activity/ kill rate in %
	100	30
	100	30
	100	75
	100	60

Example N

Cockroach test

5 Test animals: *Periplaneta americana*
Solvent: Dimethyl sulphoxide

20 mg of active compound are dissolved in 1 ml of dimethyl sulphoxide. More dilute concentrations are prepared by dilution with distilled water.

10

4 test animals are dipped for 1 minute into the preparation of active compound to be tested. After transfer into a plastic beaker and storage for 7 days in an air-conditioned room the killing rate is determined. 100 % means, that all cockroaches have been killed, 0 % means, that none of the cockroaches have been killed.

15

Active compounds, active compound concentrations and test results are shown in the table below.

Table N
Cockroach test

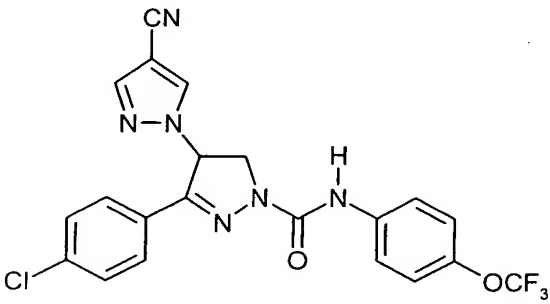
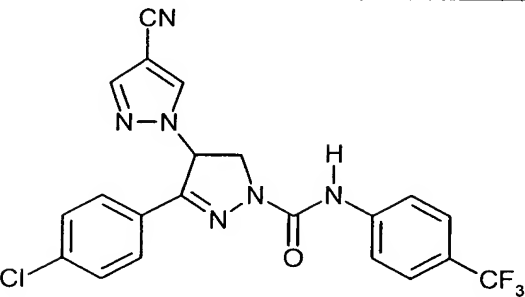
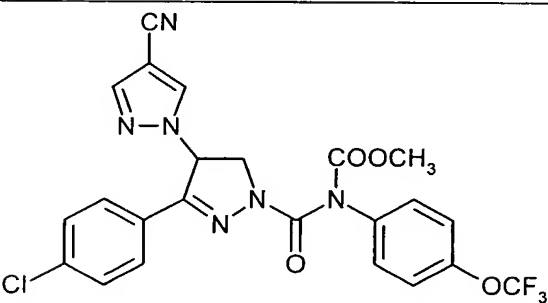
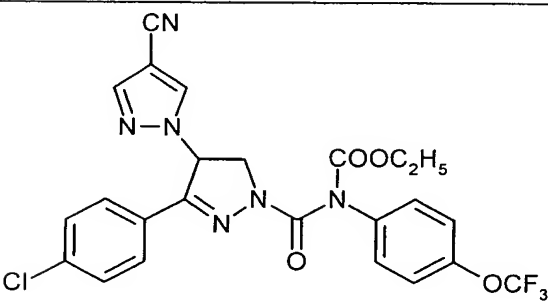
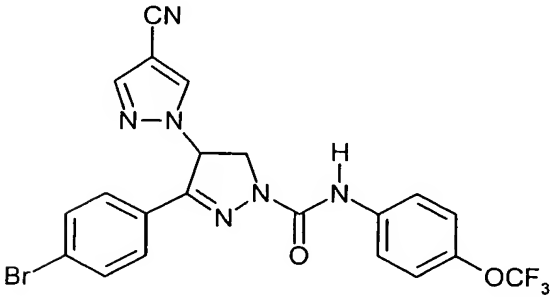
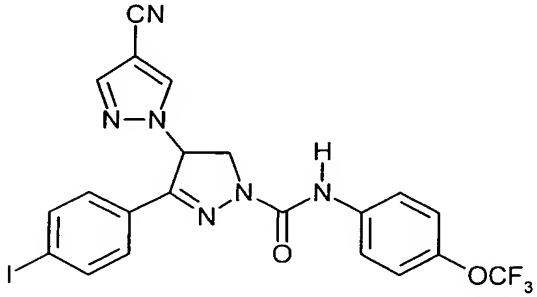
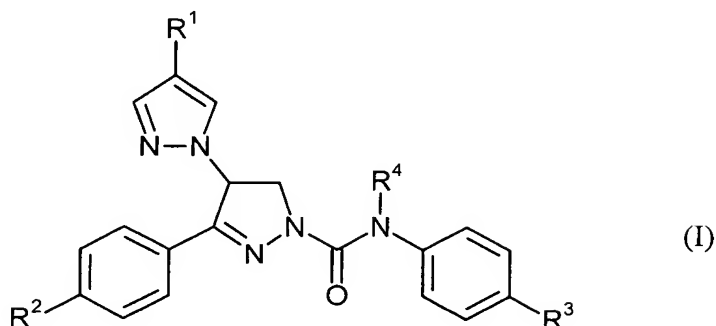
active compound	concentration in ppm	activity/ kill rate in %
	100	25
	100	50
	100/20	100/25
	100/20	75/25

Table N
Cockroach test

active compound	concentration in ppm	activity/ kill rate in %
	100	25
	100	50

Patent claims

1. Pyrazoline derivatives of the formula (I),



in which

R¹ represents cyano, alkoxycarbonyl, carbamoyl, thiocarbamoyl, alkyl-aminocarbonyl or dialkylaminocarbonyl,

R² represents halogen, halogenoalkyl, alkoxy, halogenoalkoxy, alkylthio, halogenoalkylthio, alkylsulphonyl, halogenoalkylsulphanyl, halogeno-alkylsulphonyl or cyano,

R³ represents halogen, halogenoalkyl, alkoxy, halogenoalkoxy, alkylthio, halogenoalkylthio, halogenoalkylsulphanyl, halogenoalkylsulphonyl or cyano and

R⁴ represents hydrogen, cyanomethyl or alkoxycarbonyl.

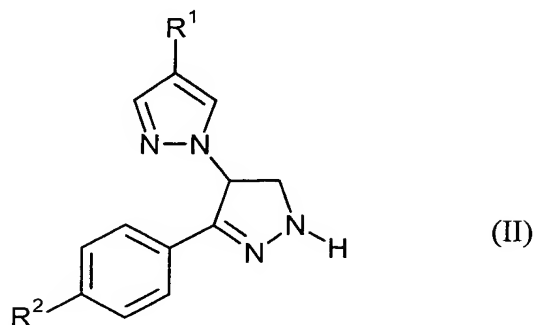
2. Pyrazoline derivatives of the formula (I) according to Claim 1, in which

R¹ represents cyano, C₁-C₄-alkoxy-carbonyl, carbamoyl, thiocarbamoyl, C₁-C₄-alkylamino-carbonyl or di-C₁-C₄-alkylamino-carbonyl,

- 5
 10
 15
 20
 25
 30
- R² represents fluorine, chlorine, bromine, iodine; C₁-C₄-halogenoalkyl, C₁-C₄-halogenoalkoxy, C₁-C₄-alkylthio, C₁-C₄-halogenoalkylthio, C₁-C₄-alkylsulphonyl, C₁-C₄-halogenoalkylsulphonyl or cyano,
- R³ represents fluorine, chlorine, bromine, iodine; C₁-C₄-halogenoalkyl, C₁-C₄-halogenoalkoxy, C₁-C₄-halogenoalkylthio, C₁-C₄-halogenoalkylsulphanyl, C₁-C₄-halogenoalkylsulphonyl or cyano and
- R⁴ represents hydrogen, cyanomethyl or C₁-C₄-alkoxy-carbonyl.
3. Pyrazoline derivatives of the formula (I) according to Claim 1, in which
- R¹ represents cyano, C₁-C₄-alkoxy-carbonyl, carbamoyl, thiocarbamoyl, C₁-C₂-alkylamino-carbonyl or di-C₁-C₂-alkylamino-carbonyl,
- R² represents fluorine, chlorine, bromine, iodine, cyano; C₁-C₂-alkylthio, C₁-C₂-alkylsulphonyl and also represents C₁-C₂-halogenoalkyl, C₁-C₂-halogenoalkoxy, C₁-C₂-halogenoalkylthio or C₁-C₂-halogenoalkyl-sulphonyl having in each case 1 to 5 identical or different halogen atoms from the group consisting of fluorine, chlorine and bromine,
- R³ represents chlorine, bromine, iodine, cyano; and also represents C₁-C₂-halogenoalkyl, C₁-C₂-halogenoalkoxy, C₁-C₂-halogenoalkylthio, C₁-C₂-halogenoalkylsulphanyl or C₁-C₂-halogenoalkylsulphonyl having in each case 1 to 5 identical or different halogen atoms from the group consisting of fluorine, chlorine and bromine and
- R⁴ represents hydrogen, cyanomethyl or C₁-C₄-alkoxy-carbonyl.
4. Pyrazoline derivatives of the formula (I) according to Claim 1, in which
- R¹ represents cyano.

5. Process for preparing pyrazoline derivatives of the formula (I) according to Claim 1, characterized in that

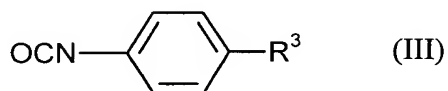
5 a) pyrazolines of the formula (II)



in which

10 R¹ and R² are as defined in Claim 1

are reacted with isocyanates of the formula (III)



15 in which

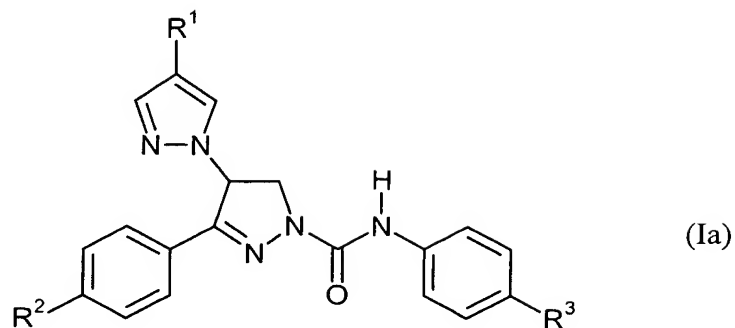
R³ is as defined in Claim 1,

if appropriate in the presence of a diluent and if appropriate in the presence of a catalyst;

20

and

b) if appropriate, the resulting pyrazoline derivatives of the formula (Ia) according to the invention



in which

5

R^1 , R^2 and R^3 are as defined in Claim 1

are reacted with halides of the formula (IV)



10

in which

R^4 is as defined in Claim 1 and

Hal^1 represents halogen,

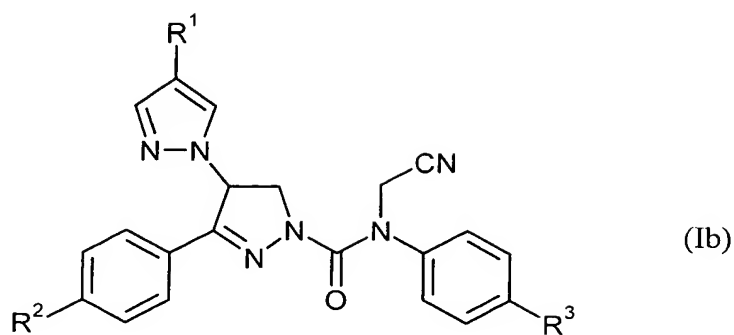
15

if appropriate in the presence of a diluent and if appropriate in the presence of a base,

or

20

c) pyrazoline derivatives of the formula (Ib)

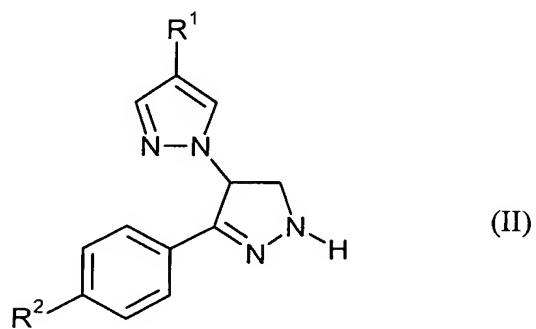


in which

R¹, R² and R³ are as defined in Claim 1

5

are obtained by reacting pyrazolines of the formula (II)

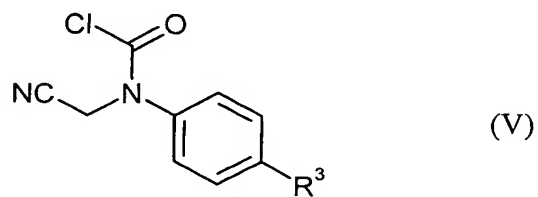


in which

10

R¹ and R² are as defined in Claim 1

with carbamoyl chlorides of the formula (V)



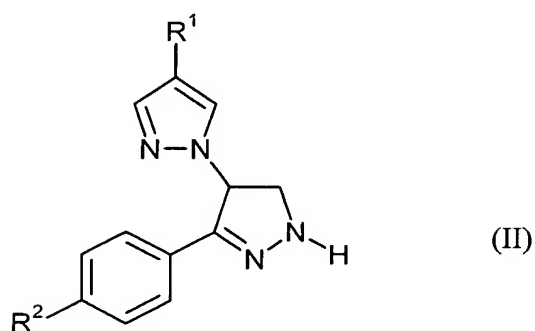
15

in which

R^3 is as defined in Claim 1

in the presence of a diluent and, if appropriate, in the presence of a base.

- 5 6. Pesticides, characterized in that they comprise at least one compound of the formula (I) according to Claim 1, in addition to extenders and/or surfactants.
7. Use of compounds of the formula (I) according to Claim 1 for controlling pests.
- 10 8. Method for controlling pests, characterized in that compounds of the formula (I) according to Claim 1 are allowed to act on pests and/or their habitat.
9. Process for preparing pesticides, characterized in that compounds of the formula (I) according to Claim 1 are mixed with extenders and/or surfactants.
- 15 10. Pyrazolines of the formula (II)

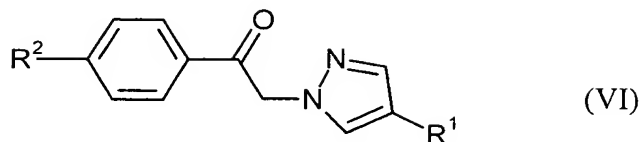


- 20 in which
 R^1 and R^2 are as defined in Claim 1.

11. Process for preparing pyrazolines of the formula (II) according to Claim 10, characterized in that

25

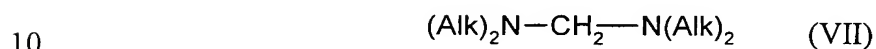
- d) substituted acetophenones of the formula (VI)



in which

5 R^1 and R^2 are as defined in Claim 1

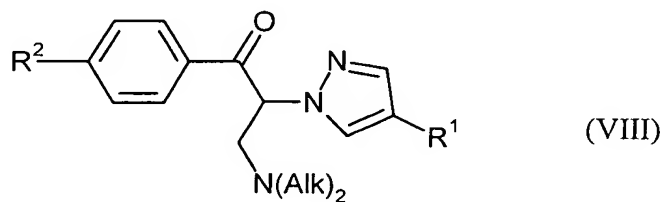
are, in a first step, reacted with bis-dialkylaminomethanes of the formula (VII)



in which

Alk represents C_1 - C_4 -alkyl

15 in the presence of an inert organic solvent (preferably halogenated hydrocarbons) at temperatures between $0^\circ C$ and $120^\circ C$, preferably between $20^\circ C$ and $80^\circ C$, and the resulting dialkylaminoalkyl ketones of the formula (VIII)



20

in which

R^1 and R^2 are as defined in Claim 1 and

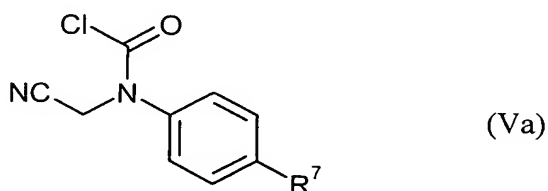
Alk is as defined above

25

are, if appropriate, isolated and, in a second step, reacted with hydrazine (hydrate) in the presence of an inert organic solvent (preferably alcohols) at temperatures between 0°C and 80°C, preferably between 20°C and 50°C.

5

12. Carbamoyl chlorides of the formula (Va)



in which

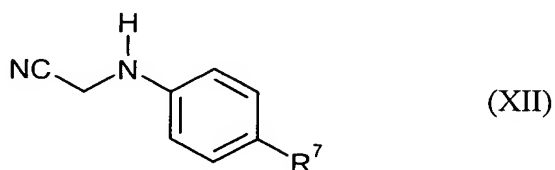
10

R^7 represents halogenoalkyl, halogenoalkoxy or halogenoalkylthio.

13. Process for preparing substituted carbamoyl chlorides of the formula (Va) according to Claim 12, characterized in that

15

g) cyanomethylanilines of the formula (XII)



in which

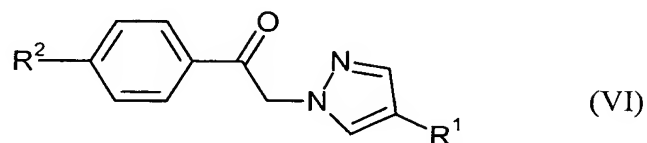
20

R^7 is as defined in Claim 12

are reacted with phosgene in the presence of an inert organic diluent and in the presence of a base at temperatures between -10°C and +120°C, where a slight excess of phosgene may be employed.

25

14. Substituted acetophenones of the formula (VI)



in which

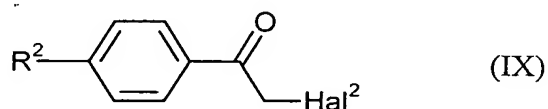
5

R^1 and R^2 are as defined in Claim 1.

15. Process for preparing substituted acetophenones of the formula (VI) according to Claim 14, characterized in that

10

- d) halogenoacetophenones of the formula (IX)



in which

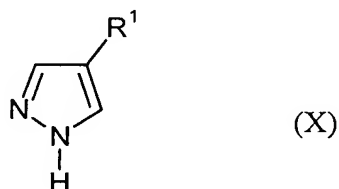
15

R^2 is as defined in Claim 1 and

Hal^2 represents halogen

20

are reacted with pyrazoles of the formula (X)



in which

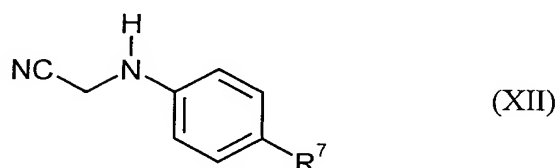
25

R^1 is as defined in Claim 1

in the presence of an organic or inorganic base and, if appropriate, in the presence of an inert organic solvent, at temperatures between 0°C and 100°C, preferably between 20°C and 80°C.

5

16. Cyanomethylanilines of the formula (XII)



in which

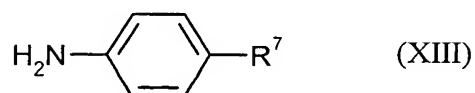
10

R^7 represents halogenoalkyl, halogenoalkoxy or halogenoalkylthio.

17. Process for preparing substituted cyanomethylanilines of the formula (XII) according to Claim 16, characterized in that

15

- h) anilines of the formula (XIII)



in which

20

R^7 is as defined in Claim 16

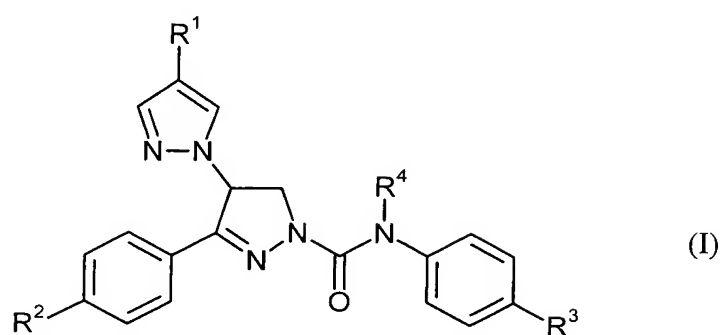
are reacted in the presence of acetic acid with paraformaldehyde and alkali metal cyanide at temperatures between 20°C and 60°C.

25

Pyrazoline Derivates

A b s t r a c t

Novel pyrazoline derivatives of the fomula (I)



in which

R¹, R², R³ and R⁴ are as defined in the description,

a plurality of processes for preparing these substances and their use for controlling pests, and also novel intermediates and processes for their preparation.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.